

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS

541.05

ZE

v. 26

REMOTE STORAGE

~~CHEMISTRY~~



Digitized by the Internet Archive
in 2014

<https://archive.org/details/colloidpolymersc2619koll>

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

BAND XXVI

(1920 erstes Semester)

mit 95 Figuren im Text und 1 Tafel



DRESDEN u. LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1920

1001510
UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

54105

ZE

INHALTS-VERZEICHNIS

Ein genaues Autoren- und Sachregister vom XXV. und XXVI. Band befindet sich am Schluß des XXVI. Bandes

Heft 1 (Januar 1920)

R. Zsigmondy (Göttingen), Ueber „Lösungstheorie“ und „Suspensionstheorie“	1
J. Lifschitz und G. Beck (Zürich), Zur Optik disperser Systeme, III.	10
H. Lüers (München), Der Farbumschlag des Kongorubins unter dem Einfluß von Reaktion und Neutralsalzwirkung (mit 1 Abb.)	15
Wo. Pauli (Wien), Die physikalisch-chemische Analyse der Metalloxydsole	20
C. Doelter (Wien), Ueber kolloide Farbmittel im Mineralreich	23
W. Löffler und K. Spiro (Basel), Milieu und Arzneiwirkung	27
Wo. Ostwald (Leipzig), Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensoide (mit 5 Abb.)	28
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	39
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	40
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	42
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	43
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	44
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	45
Arbeiten technischen Inhalts	46
Bücherbesprechungen	48
Notizen	48

Heft 2 (Februar 1920)

Marian O. Hooker und M. H. Fischer (Cincinnati, U. S. A.), Ueber die Quellung und „Lösung“ von Aleuron (mit 23 Abb.)	49
--	----

J. Lifschitz und G. Beck (Zürich), Zur Optik disperser Systeme, IV.	58
H. Lüers (München) und Wo. Ostwald (Leipzig), Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes, IV. Zur Kenntnis von Mehlen schlechter Backfähigkeit	66
R. Zsigmondy (Göttingen), Zur Aufklärung	67
Wo. Ostwald (Leipzig), Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensoide (mit 9 Abb.), Schluß	69
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	82
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	82
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	85
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	85
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	86
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	92
Arbeiten technischen Inhalts	94
Bücherbesprechungen	96
Patentbesprechungen	96
Neue Patente	96
Notizen	96

Heft 3 (März 1920)

H. Senftleben und Elisabeth Benedict (Breslau), Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien (mit 1 Abb.)	97
Sven Odén (Upsala), Die automatisch registrierende Sedimenttiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme (mit 22 Abb.)	100
Ivar Nordlund †, Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigen-	

schaften der nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosol [im Auszug mitgeteilt von Sven Odén] (mit 8 Abb.)	121
Wa. Ostwald (Großbothen), Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen (mit 2 Abb.)	138
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	140
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	140
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	142
Arbeiten technischen Inhalts	142
Bücherbesprechungen	143
Patentbesprechungen	143
Neue Patente	143
Notizen	144

Heft 4 (April 1920)

E. F. Lundelius, Adsorption und Löslichkeit (mit 2 Abb.)	145
H. Schmidt (Hamburg), Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier (mit 4 Abb.)	152
H. Puchner (Weihenstephan), Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden (mit 13 Abb.)	159
F. Kirchhof (Wimpassing), Zur Frage der Heißvulkanisation des Kautschuks (Bemerkungen zu den diesbezüglichen Veröffentlichungen von C. Harries)	168
R. Keller (Prag), Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide (Schlußmitteilung)	173
W. Biltz (Clausthal i. H.), Notiz über das System Eisenoxydhydrat / Arsenige Säure (mit 2 Abb.)	179
Literaturübersicht	180
Referate:	
Arbeiten technischen Inhalts	187
Bücherbesprechungen	191
Notizen	192

Heft 5 (Mai 1920)

W. Windisch und W. Dietrich (Berlin), Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator	193
H. Lüers und A. Baumann (München), Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren	202
G. Weißenberger (Wien), Ueber das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen	212
Wa. Ostwald (Großbothen i. Sa.), Rechen- tafel zum Stokes'schen Gesetz (mit 1 Tafel)	213
K. Endell (Berlin), Ueber schlauchförmige rhythmische Rosterscheinungen in einem Meteoreisen vom Cañon Diablo (mit 3 Abb.)	215
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	218
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	218
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	218
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	219
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	220
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	222
Arbeiten technischen Inhalts	223
Bücherbesprechungen	224
Notizen	224

Heft 6 (Juni 1920)

Literaturübersicht	225
Autoren-Register	241
Sach-Register	271

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.—

Ueber „Lösungstheorie“ und „Suspensionstheorie“.

Von Richard Zsigmondy (Göttingen). (Eingegangen am 15. August 1919.)

Ogleich die Frage, ob die Hydrosole zu den Suspensionen oder Lösungen gehören, glücklicherweise heute in der wissenschaftlichen Literatur kaum mehr diskutiert wird, so finden sich doch in Büchern und Besprechungen populären Inhalts so viele Nachwirkungen jener etwas unerquicklichen Diskussion, daß es mir gestattet sein möge, auf diesen Gegenstand nochmals zurückzukommen. Ich hoffe damit zur Klärung der Sachlage beitragen zu können und kann dabei gleichzeitig einige Irrtümer berichtigen, die bezüglich meines früheren Standpunktes in der Literatur aufgetreten sind. Ich muß dabei viel ausführlicher sein, als erforderlich wäre, um die in Betracht kommenden Begriffe klarzulegen, da es mir darauf ankommt, den Gegenstand so verständlich darzulegen, daß die bisherigen Mißverständnisse endgültig beseitigt werden¹⁾.

Die unmittelbare Veranlassung zu diesen Darlegungen ist durch einen Abschnitt der fünften Auflage der sonst sehr empfehlenswerten Einführung in die Kolloidchemie von Viktor Pöschl gegeben, in welchem zwei Kapitel über „Lösungs“- und „Suspensionstheorie“ enthalten sind, die nicht meinen Beifall gefunden haben, aus Gründen, die man aus den nachfolgenden, allgemeiner gehaltenen Ausführungen leicht entnehmen wird.

Um die Jahrhundertwende, zu einer Zeit also, wo viele Gelehrte glaubten, es sei unwissenschaftlich, das Wort Molekül zu gebrauchen, ohne entschuldigend hinzuzufügen,

¹⁾ Das Wesentliche darüber steht in der Einleitung zu meiner Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (Jena 1905), hier kurz mit Erk. zitiert.

daß es sich dabei um einen durchaus hypothetischen Begriff handle, war es für viele nahelegend, die kristalloiden Lösungen definitionsgemäß als wirklich homogen, also frei von räumlichen Diskontinuitäten anzusehen. Dieser der Kontinuitätstheorie^{*)} entlehnte Standpunkt kann heute auf Grund der Beweise über die reale Existenz der Moleküle als überwunden gelten. Damals aber waren sicherlich viele Forscher von seiner Richtigkeit überzeugt.

Bei den kolloiden Lösungen waren zu jener Zeit schon viele Anzeichen einer mangelnden Homogenität bekannt, und es entstand die Frage: Enthalten jene Flüssigkeiten als wesentliche Bestandteile feine Teilchen, die sich aber nur unserer direkten Wahrnehmung entziehen, mit anderen Worten, sind sie den absetzenden Suspensionen analog strukturiert, den Suspensionen, deren Heterogenität ganz offenbar ist.

Dann wären sie als räumlich heterogene Gebilde von den als wahrhaft homogen gedachten Lösungen scharf abzugrenzen, und eine unüberbrückbare Kluft würde sich zwischen ihnen und den „echten“ (homogen gedachten) Lösungen aufbauen.

Diese Frage hatte eine große theoretische Bedeutung. Die erwähnte Kluft würde aber (im Falle der Bejahung obiger Frage) nur für die Anhänger der Kontinuitätslehre bestehen; im Sinne der Molekulartheorie stellt sich die Sachlage vielmehr etwa so dar:

^{*)} Vgl. z. B. Handwörterbuch der Naturwissenschaften 6, 1007 u. 1008.

Alle Stoffe, wie auch ihre Mischungen, also auch die Lösungen, enthalten räumliche Diskontinuitäten von molekularer Größe. Die Homogenität der kristalloiden Lösungen ist also nur eine scheinbare, vorgetäuscht durch die Kleinheit der Moleküle und die Unvollkommenheit unserer Instrumente. Da die „Sole“ (kolloide Lösungen) aber manche Anzeichen einer räumlichen Diskontinuität aufweisen, so ist es wahrscheinlich, daß sie größere Teilchen enthalten als jene.

Für die Anhänger der Molekular-Theorie bestand also keineswegs die erwähnte unüberbrückbare Kluft; aber auch für sie hatte die Frage ein großes Interesse; konnte man ja, sobald der Beweis der räumlichen Diskontinuität erbracht war, den Anhängern der Kontinuitätslehre in überzeugendster Weise dartun, daß es tatsächlich Flüssigkeiten gibt, die mit kleinen diskreten Teilchen erfüllt sind und trotzdem den Eindruck vollkommener Homogenität erwecken, geradeso wie die Gase und kristalloiden Lösungen²⁾. Es ist daher ganz natürlich, daß die kristalloiden Lösungen, welche noch kleinere Teilchen (die Kristalloidmoleküle) enthalten, vollkommen homogen erscheinen, selbst wenn sie es nicht sind.

Für die überzeugten Anhänger der Molekular-Theorie bestand hier also überhaupt keine Frage von fundamentaler Bedeutung, denn alle Lösungen enthalten nach ihnen diskrete Teilchen, die Moleküle, ihre Dissoziations- oder Assoziationsprodukte.

Die Größenordnung der molekularen Dimensionen war gleichfalls gegeben. Die Rechnungen der kinetischen Theorie führten zu Werten, die zwischen 0,1 und 1 μ lagen. Von den Kolloidteilchen war vor auszusehen, daß sie i. a. über ein Millionstel Millimeter Durchmesser haben dürften, und es war vielleicht nicht ausgeschlossen, diese durch verfeinerte optische Hilfsmittel direkt nachweisen und ihre Größe bestimmen zu können.

Da der Faraday-Tyndall'sche Lichtkegel sich als Mittel zur Erkennung äußerst kleiner räumlicher Diskontinuitäten bewährt hat, so entstand zunächst die Vorfrage: sind die durch den polarisierten Lichtkegel erkennbaren räumlichen Diskontinuitäten ein wesentliches oder zufälliges Merkmal der kolloiden Lösungen, ist der Lichtkegel auf die Hauptmenge der zerteilten Materie selbst zurückzuführen oder nur eine zufällige Erscheinung, herbeigeführt durch

die Anwesenheit gröberer Teilchen? Diese Fragestellung hat zur Ausbildung der Ultramikroskopie geführt und durch sie auch ihre Antwort gefunden³⁾.

Eine Frage, der mehr ein spezielles Interesse zukommt, betrifft das Wesen der in den kolloiden Lösungen enthaltenen Teilchen. Sind sie die Moleküle⁴⁾ des zerteilten Stoffes oder größere Gebilde? Je nach der Definition des Begriffs Moleküle kann die Frage allerdings verschieden beantwortet werden.

Derartige Fragen sollten aber nur auf Grund eingehender experimenteller Studien von Fall zu Fall beantwortet werden, sind also Gegenstand der Forschung und nicht der Spekulation. Das Gleiche gilt von den zahlreichen anderen Fragen, die sich daran anschließen.

Nach diesen allgemeineren Ausführungen möchte ich auf den zu besprechenden Gegenstand näher eingehen.

Arthur Müller hat unter dem Titel Theorie der Kolloide⁵⁾ eine Uebersicht der verschiedensten auf dem Gebiete der Kolloide ausgesprochenen Ansichten gegeben. Wer einen Einblick in die wunderlichen Ergebnisse unzeitgemäßer Fragestellung gewinnen will, der wird in der sorgfältigen und gewissenhaften Zusammenstellung A. Müller's eine Fundgrube des Bemerkenswerten finden. Für die meisten Leser wird die Lektüre der kolloidchemischen Theorien vermutlich ausreichen, um ziemlich gründlich von der Kolloidforschung abgestoßen zu werden.

Um den überreichen Stoff übersichtlich anordnen zu können, wurden die folgenden Abschnitte eingeführt:

1. Lösungstheorie,
2. Suspensionstheorie,
3. Adsorptionstheorie,
4. Verteilungstheorie,
5. Theorie der chemischen Komplexe,
6. Andere Theorien.

Wir wollen nur die beiden ersten Abschnitte kurz in Betracht ziehen.

Unter dem Titel Lösungstheorie sind im wesentlichen die Ansichten derjenigen Forscher zusammengestellt, welche die kolloiden Lösungen als molekulare Zerteilungen, also als Lösungen

³⁾ Näheres darüber Erk. siehe Fußnote 1.

⁴⁾ Im Sinne der Chemie die kleinsten, noch existenzfähigen, untereinander gleichen Teilungsprodukte einer chemischen Verbindung; diese Definition wird aber voraussichtlich abgeändert werden müssen.

⁵⁾ Leipzig 1903, ausführlicher in seiner Allgemeinen Chemie der Kolloide (Leipzig 1907). Auf letztere ist hier Bezug genommen.

²⁾ Vgl. Nernst, Theoret. Chem., 5. A., S. 426.

von Stoffen mit sehr hohem Molekulargewicht ansahen, sowie eine Anzahl Gründe, welche für und gegen die Homogenität der Hydrosole sprechen⁶⁾.

Unter dem Titel Suspensionstheorie sind die Analogien zwischen Suspensionen und Hydrosolen angeführt und die Namen einiger Forscher, welche diese Analogien hervorgehoben haben. Als Unterabteilungen dieses Abschnitts werden ausführlich die Koagulationstheorien von Hardy und Bredig, von Freundlich, Billitzer und Quincke besprochen.

Diese verschiedenen Erklärungsversuche sind inzwischen durch die mathematische Theorie der Koagulation von M. v. Smoluchowski überholt. Es macht durchaus den Eindruck, als ob der Positivismus mit seiner Negierung des Kraftbegriffs auch hier dem Kausalitätsbedürfnis übel mitgespielt hätte. Für Erscheinungen, die sich in einfachster Weise aus der Annahme von Anziehungskräften erklären lassen, werden, nur um den Kraftbegriff zu vermeiden, allerlei gekünstelte Annahmen gemacht, die auf die Dauer doch nicht oder nur teilweise haltbar sind.

Einige Angaben möchte ich nebenher berichtigen. Es wird S. 148 mitgeteilt, daß ich die Ansicht vertreten hätte, das Goldhydrosol sei eine wahre Lösung; in dem Zusammenhang mit den vorhergehenden Sätzen könnte das den Anschein erwecken, ich hätte die Ansicht gehabt, daß das kolloide Gold das Metall in molekularer Zerteilung oder kristalloid gelöst enthalte.

Aus meiner Abhandlung über kolloides Gold⁷⁾ geht aber hervor, daß ich den Nachweis geliefert hatte, daß es sich um echte kolloide Lösungen handelt. Meine Ausführungen gegenüber Faraday, die zu dem erwähnten Mißverständnis Veranlassung geben konnten, betreffen eine Frage der Systematik und nicht eine Frage über die Natur des zerteilten Metalls.

Das Wort Zerteilung soll nicht, wie Müller damals annahm, einen besonderen Feinheitsgrad zum Ausdruck bringen, sondern ist als übergeordneter Begriff⁸⁾, der Suspensionen und Hydrosole umfaßt, aufzufassen, also gleichbedeutend mit dispersen Systemen⁹⁾.

⁶⁾ Die Anführung meines Namens an dieser Stelle (Allgemeine Chemie der Kolloide, 146) hat wohl mit zu dem Irrtum beigetragen, ich sei früher ein Anhänger der „Lösungstheorie“ gewesen.

⁷⁾ Liebig's Ann. 301, 29—54 (1898).

⁸⁾ Erk., S. 8.

⁹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291 (1907).

Wenn ich Müller richtig verstanden habe, so ist unter „Lösungstheorie“ die Hypothese zu verstehen, daß die Sole den zerteilten Stoff als Einzel-Moleküle enthalten, unter „Suspensionstheorie“ die Auffassung, daß die Sole feine Suspensionen sind. Es ist damit, wie mir scheint, auch zum Ausdruck gebracht, was einzelne Vertreter der beiden Richtungen gemeint haben, aber ein für die Beurteilung wichtiges Moment ist dabei unberücksichtigt geblieben.

Es handelt sich bei den Erörterungen über diesen Gegenstand keineswegs immer um theoretische Fragen, sondern zum beträchtlichen Teil um solche der Systematik, was sich schon daraus ergibt, daß das Urteil: „Die kolloiden Lösungen sind Suspensionen“ eine Zuordnung der ersteren zu den letzteren zur Folge hat und eine Abtrennung dieser Systeme von den Lösungen.

Häufig genug handelt es sich gar nicht um ein die Kolloide **im allgemeinen** betreffendes Problem, sondern um die Frage, ob ein **bestimmtes** Hydrosol den Lösungen zugeordnet werden soll oder nicht. Diese verschiedenen zum Teil recht verwickelten Dinge müssen auseinander gehalten werden, wenn man ein richtiges Urteil über den Standpunkt, welchen die einzelnen Forscher eingenommen haben, erhalten will.

Vor allem muß untersucht werden, was die einzelnen Autoren unter den vieldeutigen Ausdrücken „Lösung“ und „Suspension“ eigentlich verstanden haben. Das würde aber eine recht umfangreiche Untersuchung erforderlich machen; ich möchte mich daher zunächst nur auf eine die Begriffe Lösung und Suspension betreffende, allgemein gehaltene Ausführung beschränken.

Es zeigt sich, daß mit dem einen Worte „Lösung“ zunächst zwei total verschiedene Begriffe verbunden werden: Der Klassenbegriff Lösung, wie er sich in der Experimentalchemie entwickelt hat, und der Begriff Lösung, wie er sich ergibt, wenn man eine bestimmte theoretische Vorstellung damit verknüpft. Da aber die theoretischen Grundlagen nicht einheitlich, sondern schwankend sind und sich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern, so ist auch der durch seinen theoretischen Inhalt gegebene Begriff ein durchaus schwankender.

Wir wollen zunächst den Klassenbegriff Lösung in Betracht ziehen, dessen Umfang sehr groß und dessen Inhalt klein ist, daran soll sich eine Erörterung über das, was unter Homogenität zu verstehen ist, anschließen.

Zieht man jenen Begriff allein in Betracht, so wird man gegen das Urteil „Die kolloiden Lösungen sind Lösungen“ formal nichts einzuwenden haben; es besagt, daß die Gruppe der kolloiden Lösungen als Unterabteilung des Klassenbegriffes „Lösungen“, der ja längst durch seinen Umfang gegeben ist, aufzufassen ist. Sachlich ist gegen dieses Urteil auch nichts einzuwenden¹⁰⁾, denn es entspricht ja ganz der von Graham gegebenen Einteilung. Theoretisch aber besagt dieses Urteil zunächst gar nichts, denn der Begriff Lösung der Experimentalchemie umfaßt als Einteilungsganzes eine große Mannigfaltigkeit von Systemen und darunter auch Typen, die theoretisch verschieden gedeutet werden müssen. Hierin liegt das erste Mißverständnis, daß die Vertreter der „Suspensionstheorie“ die Existenz des Klassenbegriffs Lösung ignoriert und geglaubt haben, dem Ausdruck Lösung eine bestimmte theoretische Bedeutung beilegen zu müssen. Es mag in dieser Mißachtung des Klassenbegriffs Lösung vielleicht eine gewisse Tendenz gelegen haben, denn die kolloiden Lösungen waren der physikalischen Chemie in mancher Hinsicht unbequem. Die Allgemeingültigkeit der Lösungsgesetze zu beweisen, waren die kolloiden Lösungen damals recht wenig geeignet, schon wegen ihrer Eigenschaft, keine merkliche oder eine nur sehr geringe Gefrierpunktserniedrigung zu zeigen. Sie aus der Reihe der Lösungen herauszuschaffen, erschien daher als ein verdienstvolles Werk.

Das konnte man aber vielleicht mit Hilfe der Definition der Lösungen, diese werden ja als homogene Gemenge, homogene Mischungen usw. definiert. Man brauchte nur den Nachweis der Inhomogenität zu liefern, um die unbeliebten „Sole“ aus der Reihe der Lösungen auszuschließen. So wurde die von Faraday und Tyndall ausgebildete Methode des optischen Nachweises fein zerteilter Materie mit Eifer auf die kolloiden Lösungen angewandt. Dabei wurde vielleicht übersehen, daß eine zu weitgehende Verschärfung der Prüfungsmethode die Gefahr mit sich brachte, auch die sogenannten echten Lösungen als räumlich heterogen den „Suspensionen“ angliedern zu müssen. Oder dachte man sich die kristalloiden Lösungen als wahrhaft homogen, frei von räumlichen Diskontinuitäten?

Wir müssen uns zunächst klar werden, was unter Homogenität im Sinne der Experimental-

chemie zu verstehen ist. In der Chemie war es stets üblich, unter den Mischungen oder Gemengen verschiedenartiger Substanzen diejenigen als Lösungen zu bezeichnen, welche ein homogenes Aussehen hatten und die Einzelbestandteile nicht leicht erkennen ließen. Daß die Undifferenziertheit, der Mangel an auffälliger Heterogenität, als das wesentliche Merkmal der Lösungen angesehen wird; kommt in der Definition¹¹⁾, wenn auch übertrieben, zum Ausdruck: „Die Lösungen sind homogene Gemische, homogene Gemenge . . .“

Das Wort „homogen“ hat also zunächst nur die Bedeutung eines Unterscheidungsmerkmals, durch welches die Lösungen von anderen Gemengen abgegrenzt werden können. Seine wahre Bedeutung erkennt man am besten, wenn man untersucht, welche Merkmale die Chemiker stets herangezogen haben, um eine Lösung von anderen Gemengen, z. B. von den Suspensionen zu unterscheiden. Man verlangt von einer Lösung, daß sie bei gewöhnlichem Tageslicht klar erscheint, durch Papierfilter ohne Rückstand hindurchfiltriert und im Mikroskop keinerlei Inhomogenität erkennen läßt¹²⁾.

Daß Opaleszenz und unbedeutende Trübungen als mehr zufällig dabei in der Regel vernachlässigt werden, dürfte allgemein bekannt sein, wie denn auch die durch das Filter laufenden Sulfide trotz ihrer auffälligen Trübung in der analytischen Chemie als kolloid gelöst bezeichnet werden.

Durch das Wort homogen soll also ein gewisser Grad von Undifferenziertheit zum Ausdruck gebracht werden; es hat für die Experimentalchemie mehr einen unterscheidenden Charakter, keineswegs kommt ihm aber eine theoretische Bedeutung zu. Nur dann, wenn man das Wort homogen in seiner absoluten Bedeutung nimmt, d. h. wenn man sich die Lösungen als vollständig frei von jedweder noch so kleinen Diskontinuität vorstellt, erhält die Definition der Lösungen einen theoretischen Inhalt. Dann würde das Urteil: „Die kolloiden Lösungen sind Lösungen“ auch falsch sein, denn die Hydrossole, in welchen räumliche Diskontinuitäten als wesentlich nachgewiesen sind (und das sind, wie wir jetzt wissen, fast alle), gehören sicher nicht den in idealer Vollkommenheit gedachten Lösungen an. Dann aber müssen im

¹¹⁾ Einige Definitionen nebst Literaturangaben siehe Erk. loc. cit. S. 1 u. 2.

¹²⁾ Das Ultramikroskop ist erst seit 1903 bekannt, es hat daher keinerlei Einfluß auf die Entwicklung des Homogenitätsbegriffes in der Chemie ausgeübt. Ähnliches gilt auch von der Ultrafiltration.

¹⁰⁾ Die Einwände kommen erst mit der weiter unten erörterten Einschränkung des Begriffs Lösung auf einzelne Typen.

Sinne der Molekulartheorie ebenso notwendig auch die kristalloiden Lösungen ausgeschlossen werden, denn in dem ideal homogenen Gebilde ist auch für Diskontinuitäten von der Größenordnung der Moleküle kein Platz. Dann gibt es aber überhaupt keine Lösungen mehr und der Begriff Lösung wird zu einem rein gedanklichen Grenzbegriff, dem keinerlei reale Bedeutung zukommt.

Die Gegner der Molekular-Theorie konnten jedoch einwenden: Eure Atome und Moleküle sind Phantasiegebilde; die Lösungen sind definitionsgemäß vollkommen homogen.

Wie man sieht, spitzte sich die Frage nach der Natur der kolloiden Lösungen auf ein die kristalloiden Lösungen betreffendes Problem zu. Dieses mußte zunächst erledigt werden, denn der theoretische Inhalt des durch die Definition gegebenen Begriffs Lösung wird ein total verschiedener, je nachdem man das Wort homogen im Sinne der Molekulartheorie oder der Kontinuitätslehre deutet.

Vor zwei Dezennien hatte diese Frage noch eine große Bedeutung (und eben das hat die Verständigung so sehr erschwert); heute können wir sie als zugunsten der Molekulartheorie entschieden ansehen.

Damit fällt aber auch die Definition in ihrer strengen Form; wir dürfen die Lösungen nicht mehr als homogene Mischungen usw. definieren, sondern müssen, einerseits um Mißverständnissen vorzubeugen, andererseits um das als wesentlich erkannte Merkmal aufrechtzuerhalten, eine vorstichigere Ausdrucksweise anwenden.

Wir können etwa sagen: Die Lösungen sind homogen erscheinende Mischungen (Gemenge, Phasen usw.) verschiedener Stoffe; oder man hebt die Diskontinuität direkt hervor, etwa so: Die Lösungen sind räumlich diskontinuierliche, aber homogener erscheinende Mischungen.

In der Sprache Wolfgang Ostwald's ließe sich das vielleicht so ausdrücken: Die Lösungen sind feinst disperse Systeme, wobei durch das Wort „Disperse Systeme“ bereits die Inhomogenität zum Ausdruck gebracht wird.

Man dürfte aber nicht definieren: Die Lösungen sind molekular disperse Systeme; oder: homogen erscheinende Mischungen mit räumlichen Diskontinuitäten von der Größenordnung der Moleküle, denn eine solche Festlegung auf bestimmte Dimensionen, die einer Einschränkung des Lösungsbegriffes auf die kristalloiden Lösungen allein beinahe gleichkäme, würde für die Ausdrucks- und Bewegungsfreiheit der praktischen Chemie schwere Nachteile mit sich

bringen, auf die ich noch zurückkomme, wenn sie auch zunächst manches Verlockende hat und von vielen Chemikern, namentlich aber von den Physikochemikern zunächst sympathisch begrüßt werden dürfte.

Diese Einschränkung würde in der Tat dem Begriff Lösung einen Inhalt geben, der im Bewußtsein der Chemiker schon früher eine große Rolle gespielt hat.

Ehe man über Dissoziation, Assoziation, Hydrolyse, Hydratation und kolloiden Zustand Näheres wußte, nahmen wohl die meisten Chemiker an, daß die Lösungen den gelösten Stoff in Moleküle zerteilt enthielten, wobei man unter Molekülen die kleinsten untereinander gleich großen Teilchen eines gegebenen Stoffes verstand. Durch van't Hoff's Theorie hat diese Auffassung bezüglich der verdünnten kristalloiden Lösungen der Nichtelektrolyte eine Stütze erhalten.

Auch die kolloiden Lösungen sah man vielfach als molekulare Zerteilungen an, und schon Graham wirft die Frage auf, „ob das Molekül einer Kolloidsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge, und ob die Grundlage des Kolloidalzustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge“¹³⁾; die vielfachen Bemühungen anderer Forscher, das Molekulargewicht der Kolloide zu bestimmen, sind darauf zurückzuführen, daß man die gelöste Substanz bis in Einzelmoleküle zerfallen dachte.

Nur unter der Voraussetzung eines so charakterisierten, eindeutigen theoretischen Inhalts des Begriffs „Lösung“ kann heute noch von einer Lösungstheorie der Kolloide gesprochen werden; denn, wenn man den Begriff so nimmt, wie er sich entwickelt hat, kann von einem einheitlichen theoretischen Inhalt keine Rede sein.

Die oben besprochene theoretische Vorstellung ist aber durchaus nicht allgemein zutreffend: Elektrolyte sind in verdünnter Lösung nicht in Einzelmoleküle sondern in Ionen zerfallen (Kochsalz z. B. in Na⁺ und Cl⁻, nicht in die Molekeln NaCl). Die Lösungen hydrolysierbarer Stoffe haben ganz verschiedene Zusammensetzung je nach ihrer Konzentration; die Hydrolysenprodukte sind häufig kolloid gelöst. — Die Moleküle der Lösungen und ebenso die Kolloidteilchen sind nicht ruhig schwebend (suspendiert), sondern in fortwährender Molekularbewegung

¹³⁾ Th. Graham, Liebig's Ann. 121, 70-71 (1862) und Erk., S. 39.

begriffen wie die Gasmolekeln; sie bewegen sich aber im Gegensatz zu den letzteren nicht isoliert, für sich allein, sondern wahrscheinlich mit Molekülen der Flüssigkeit assoziiert oder vielleicht [nach mehrfach ausgesprochenen Annahmen¹⁴⁾] mit haftenden Flüssigkeitshüllen umgeben. Bei Kolloiden dürfte nur ganz vereinzelt die Vorstellung zutreffen, daß sie bei ihrer Auflösung in lauter gleich große Teilchen (Moleküle im Sinne der Chemie) zerfallen u. a. m. Selbst die Essigsäure zerfällt je nach dem Lösungsmittel in Einzelmoleküle oder Doppelmoleküle. Der schön einheitliche theoretische Inhalt des Begriffs Lösung existiert also nur in der Vorstellung der älteren Chemiker; er muß einer Mannigfaltigkeit der Tatsachen und Vorstellungen weichen.

Fassen wir das Gesagte nochmals kurz zusammen:

Der Begriff Lösung der Experimentalchemie ist ein Klassenbegriff, der durch seinen Umfang schon lange gegeben ist. Er enthält die Einteilungsglieder: kolloide und kristalloide Lösungen, die ihrerseits wieder in mehrere Unterabteilungen zerfallen.

Die Auffassung, daß die Lösungen absolut homogen, frei von räumlichen Diskontinuitäten seien, ist nicht zutreffend; die Definition der Lösungen sollte, um derartig mißverständliche Annahmen in Zukunft zu vermeiden, abgeändert werden.

Dem Begriff Lösung kommt keine einheitliche, allgemein anerkannte theoretische Bedeutung zu. Ich halte es daher nicht für zweckmäßig, den Ausdruck „Lösungstheorie der Kolloide“ aufrechtzuerhalten; er läßt sich ja erforderlichen Falles leicht durch einen anderen ersetzen.

In folgendem möchte ich dem Leser einen unmittelbaren Einblick in die Mißverständnisse geben, zu denen die in Betracht kommenden Abänderungen längst bestehender Begriffe Veranlassung geben können. Am überzeugendsten kann dies wohl in Form eines Dialogs geschehen, der etwa in den zwei letzten Jahren des verflossenen Jahrhunderts in einem chemischen Laboratorium stattgefunden haben könnte.

¹⁴⁾ Hierher gehörige Arbeiten von E. H. Riesenfeld, H. Remy und P. Lenard sind neben der abweichenden Auffassung von Richard Lorenz in Kap. 28 der 2. Aufl. meiner Kolloidchemie (Leipzig 1918) kurz besprochen; auch findet man daselbst Hinweise auf die ältere Literatur.

Dialog.

A: Sehen Sie diese prächtig gefärbten Flüssigkeiten, es sind wässrige Lösungen metallischen Silbers; ich habe sie nach Lea's Verfahren hergestellt.

B: Des Silbers? Dieses ist ja in Wasser praktisch unlöslich, es kann sich daher nicht um Lösungen handeln.

A: O doch, es können allotrope Modifikationen des Silbers vorliegen, wie Lea annimmt; außerdem kennen wir eine Reihe kolloider Lösungen von Stoffen, die, eingetrocknet, sich nicht mehr auflösen. Ich erinnere an das kolloide Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, die Kieselsäure, Zinnsäure u. a. m. Uebrigens löst sich der Niederschlag von Silber, den ich, wie Sie sehen, mit Ammoniumnitrat leicht erhalten kann, ganz glatt in Wasser.

B: Ich bemerke eine deutliche Trübung in der Flüssigkeit, das bedeutet, daß das Silber suspendiert, aber nicht gelöst ist.

A: Das ist keine Trübung, sondern höchstens eine leichte Opaleszenz, wie man sie bei Lösungen oft antrifft.

B (nimmt eine Lupe und Nikol, läßt Sonnenstrahlen in die Flüssigkeit einfallen): Das Licht ist polarisiert; es handelt sich also nicht um Fluoreszenz, sondern um diffuse Reflexion an suspendierten Teilchen.

A: Die Erscheinung, auf die Sie ein so großes Gewicht legen, hat einen rein zufälligen Charakter. Hier ist eine Silberlösung, die auch keine Spur von Opaleszenz aufweist, in Farbe und den übrigen Eigenschaften jedoch der ersten vollkommen gleicht.

B (wiederholt den Tyndall-Versuch und bemerkt nach längerem Suchen die Spur des Lichtkegels): Das Tyndall-Phänomen ist zwar sehr schwach, aber, wie Sie sich überzeugen können, doch vorhanden.

A: Nicht stärker als in dem destillierten Wasser, das ich zur Herstellung der Lösung verwendet habe.

B: Trotzdem behaupte ich, daß es sich um feine Suspensionen von Silber handelt.

A: Dann kennen Sie eben suspendiertes Silber noch nicht; (fällt ammoniakalische Silbernitratlösung mit Hydroxylamin); hier haben Sie eine echte Suspension von Silber. Sie ist ganz undurchsichtig, sedimentiert nach einiger Zeit, man kann das Silber, wie Sie sehen, sofort abfiltrieren und erhält ein klares Filtrat.

B: Feinere Suspensionen werden klar erscheinen und durch das Filter hindurchgehen.

A: Ich habe hier eine sehr feine Silber-suspension; sie sedimentiert sehr langsam, aber auf den ersten Blick erkennen Sie das suspendierte Silber an der enormen grauweißen Trübung; diese ist noch stärker als die der ersten Suspension, wenn beide Flüssigkeiten gleich viel Silber enthalten. Vergleichen Sie damit die vollkommen klare, tiefbraun gefärbte Silberlösung, so werden Sie erkennen, daß hier zwei ganz verschiedene Flüssigkeiten vorliegen, die auch durch den Namen unterschieden werden müssen, wenn keine Sprachverwirrung eintreten soll.

B: Sie demonstrierten vorhin die Elektrolytfällung Ihrer „Silberlösung“. Das erinnert mich an die Ausflockung von Tonsuspensionen mit Elektrolyten. Ich halte beide Vorgänge für wesensgleich. Kennen Sie die schöne Arbeit von Bodländer auf diesem Gebiete?

A: Die kenne ich, aber auch das Aussalzen von Farbstoffen, wie es in der Technik geübt wird. Hier sehen Sie eine Lösung von Benzopurpurin, das als Natriumsalz einer hochmolekularen Sulfosäure in Wasser als Elektrolyt gelöst ist. Der Farbstoff wird ebenso leicht und vollkommen ausgesalzen wie das kolloide Silber, das Sie vorhin sahen. Ich habe aber noch eine andere Silberlösung, zu dieser können Sie reichlich Kochsalz oder andere Salze hinzufügen, ohne daß Fällung eintritt. — Ihre Beweise stehen auf schwachen Füßen.

B: Diese Erscheinungen müßten wohl näher studiert werden. Was Ihre „Silberlösungen“ anlangt, so glaube ich aber noch andere Beweise erbringen zu können, daß sie keine Lösungen sondern Suspensionen sind.

A: Wofür halten Sie dann das kolloide Eisenoxyd oder die kolloide Kieselsäure?

B: Gleichfalls für Suspensionen; ihre Gefrierpunktserniedrigung ist fast gleich Null.

A: Dann wissen Sie eben nicht, was Lösungen und was Suspensionen sind. — Hier ist eine Suspension von Eisenoxydhydrat; ich habe einen Teil der Substanz in Ferrichlorid gelöst und dialysiert. Da sehen Sie die entstandene Lösung. Wenn ich diese Flüssigkeit in einer Publikation als Suspension von Eisenoxydhydrat bezeichnete und etwa bei Beschreibung eines Versuchs mitteilte: Man nimmt eine Suspension von Eisenoxyd und fällt dieselbe mit Ammoniak, so würden meine Fachgenossen mich nicht verstehen oder auslachen, denn eine Suspension von Eisenoxydhydrat ist bereits gefällt oder geflockt, wie Sie sich ausdrücken, und braucht nicht nochmals gefällt oder geflockt zu werden.

Wie man sieht, können die beiden Gelehrten sich nicht verständigen, obgleich sie vielleicht dasselbe meinen. Das ist darauf zurückzuführen, daß B die durch den Sprachgebrauch der praktischen Chemiker festgelegte Bedeutung der Wörter Lösung und Suspension mißachtend, sie in einem anderen Sinne gebraucht als A, den Umfang des Begriffs „Suspension“ soweit ausdehnt, daß er die kolloiden Lösungen mitumschließt, den des Begriffs Lösung aber auf die kristalloiden Lösungen, vielleicht auf die idealen Lösungen van't Hoff's willkürlich eingengt wissen will. Diese Begriffsverschiebung im Verein mit einem allzu selbstbewußten Auftreten der B-Charaktere hat die erregten Diskussionen über den Gegenstand hauptsächlich herbeigeführt zwischen Forschern, die im Grunde dasselbe meinten. Um dies anschaulich zu machen, braucht man obigen Dialog nur fortzusetzen, etwa so:

B: Glauben Sie wirklich, daß das Silber in Ihren Flüssigkeiten homogen gelöst ist?

A: Bis in Moleküle zerteilt wohl kaum, es wäre denn, daß es sich um allotrope, wasserlösliche Modifikationen des Silbers von höherem Molekulargewicht handle, wogegen sich Barus und Schneider aber ausgesprochen haben. Mir sind Rubingläser bekannt, die das Gold oder Silber sicher bis zu Metall reduziert enthalten; man kann sie bei Weißglut unter Zusatz von energischen Reduktionsmitteln herstellen. Schnell erkaltet sind sie farblos und erst beim Erwärmen werden sie rot, oder, wenn sie Silber enthalten, gelb, wie diese Lösungen. Ich glaube, daß die farblosen Gläser die Edelmetalle in einer dem Dampfzustand analogen Form, also bis in Moleküle, resp. Atome, zerteilt enthalten, weil das Metall sich bei hoher Weißglut in ihnen (wenn auch nur in kleinen Mengen) auflöst. Wenn nun das Metall in den farblosen Gläsern kristalloid gelöst ist (also in Moleküle zerteilt), ähnlich wie Zucker in Wasser, so müssen in den gefärbten Gläsern größere Teilchen vorhanden sein, die durch Zusammen treten von Einzelmolekülen oder Atomen entstehen. Dafür spricht auch, daß Ausscheidungen in getrübten Gläsern durch nachträgliches Erwärmen begünstigt werden. Wenn man also nicht allotrope Modifikationen der Metalle annimmt, so muß es sich um Metallteilchen handeln, die zwar nicht mehr Moleküle sind, aber doch von so kleinen Dimensionen, daß sie kein Licht mehr reflektieren, also die Homogenität der Lösung nicht stören, sonst würden sie sich durch Trü-

bung bemerkbar machen. Ein ähnlicher Zerteilungszustand liegt wohl im kolloiden Silber vor.

B: Dann geben Sie ja zu, daß Ihre Flüssigkeiten fein zerteiltes Silber enthalten.

A: Wenn Sie fein zerteiltes Silber sagen, so bin ich vollkommen mit Ihnen einverstanden, Sie sprechen aber fortwährend von Suspensionen. Diese Silberlösungen stehen, was Homogenität anlangt, den kristalloiden Lösungen jedenfalls viel näher als den absetzenden Suspensionen. Man kann sie zu den wahren Lösungen zählen, weil die schwache Trübung, die bei einzelnen zu beobachten ist, einen zufälligen Charakter hat. Daß es sich aber um echte kolloide Lösungen handelt und nicht um kristalloide, das hat schon Ca. Lea bewiesen.

Es sind also gar keine theoretischen Meinungsverschiedenheiten zwischen A und B vorhanden. Das Mißverständnis kommt dadurch zustande, daß ein allgemein anerkannter übergeordneter Begriff fehlte, der es gestattet hätte, widerspruchslos die Suspensionen und kolloiden Lösungen eventuell mit den kristalloiden Lösungen zu einer gemeinsamen Klasse zusammenzufassen, ähnlich wie der Begriff Farbe die Begriffe Rot, Gelb, Grün usw. zusammenfaßt. Es würde gewiß Widerspruch herausfordern, wenn jemand behauptete, Grün ist Rot (nur von kleinerer Wellenlänge), weil man auf den ersten Blick beide voneinander unterscheiden kann¹⁵⁾.

Ganz ebenso schnell unterscheidet A aber eine Silbersuspension von einer Lösung. Sie sind für ihn getrennte Begriffe, ebenso gut wie Grün und Rot, obgleich zwischen beiden ein Zusammenhang besteht; bei den Farben erkennt man diesen Zusammenhang bereits bei Betrachtung des Spektrums. Von Rot führen verschiedene Nuancen durch Gelbrot, Gelb und Gelbgrün nach Grün hinüber. Wir wissen, daß alle diese Nuancen im Sinne der Wellentheorie des Lichtes Farben verschiedener Wellenlänge sind; es wäre aber eine lässige Ausdrucksweise, wenn man, wie das zuweilen geschieht, behauptete: Grün und Rot sind dasselbe, nur Aetherwellen verschiedener Wellenlänge. Sie sind eben nicht dasselbe und die Verschiedenheit liegt in der Wellenlänge und in der Empfindung, welche sie auf der Netzhaut hervorrufen, und das ist gerade für die Mehrzahl der Menschen das Wesentliche¹⁶⁾.

¹⁵⁾ Die Begriffe Grün und Rot sind gegeben durch die Erinnerung an die Empfindungen, welche der Beobachter beim Anblick von grünen und roten Farben gehabt hat, nicht aber durch eine der Theorie entlehnte Vorstellung.

Ebensowenig sind gewöhnliche Suspensionen und kolloide Lösungen dasselbe. Auch sie unterscheiden sich, und zwar durch die Teilchengröße und die zahlreichen damit in Zusammenhang stehenden Eigenschaften. Darauf habe ich in meiner Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloide“ eingehend hingewiesen. Für den Chemiker ist das, wodurch sie sich unterscheiden, viel wichtiger als die übereinstimmenden Merkmale.

Die Experimentalchemie hat daher seit langem zwei weit voneinander entfernte Glieder desselben Einteilungsganzen mit verschiedenen Namen belegt; durch Studium der Uebergangsglieder ist erst allmählich die Zusammengehörigkeit beider erkannt worden. Anstatt für den so entstandenen neuen Klassenbegriff einen neuen Namen zu gebrauchen, wurde die neue Klasse nach einem der Einzelglieder benannt. Das mußte zu Widersprüchen führen. Ich habe, um diesem Mangel abzuhelpen, zur Bezeichnung des übergeordneten Begriffs im Jahre 1905 das Wort Zerteilung¹⁷⁾ vorgeschlagen; Wo. Ostwald¹⁸⁾ hat dann bald darauf die Bezeichnung disperse Systeme für Zerteilung eingeführt und ist in verdienstvoller Weise für eine Zusammenfassung aller dahingehörigen Erscheinungsformen eingetreten, die dann auch von ihm weiter eingeteilt wurden.

Nachdem wir den übergeordneten Begriff klar erkannt haben und auch eine geeignete Bezeichnung dafür besitzen, ist es nicht mehr notwendig, die kolloiden Lösungen den Suspensionen beizuzählen. Dies würde auch heute noch den Widerspruch derjenigen Chemiker herbeiführen, die sich der Folgen einer solchen Begriffsänderung klar bewußt sind. Die anderen seien hier darauf aufmerksam gemacht.

Nach dem Angeführten kann von einer „Suspensionstheorie“ heute keine Rede sein; es handelt sich nur mehr um ganz sicher gestellte Ergebnisse der Forschung, über die einstens noch Zweifel bestanden, welche man durch eine in recht unzweckmäßiger Form gestellte Hypothese beseitigen wollte.

Es ist, wie schon erwähnt, seit alten Zeiten in der Chemie ganz allgemein üblich, jede flüssige Mischung eines Stoffes mit einem Lö-

¹⁶⁾ Vgl. die Anmerkung Fußnote ¹⁵⁾: Die beiden Farben sind physiologisch qualitativ verschieden, obgleich im Sinne der Optik nur ein verhältnismäßig unbedeutender quantitativer Unterschied zwischen beiden besteht.

¹⁷⁾ Erk., S. 8.

¹⁸⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291—333 (1907).

ungsmittel, die klar ist, nicht sedimentiert und von Papierfiltern nicht zurückgehalten wird, als Lösung zu bezeichnen.

Zeigt eine Mischung eine auffallende Heterogenität für das Auge, sedimentiert der zerteilte Stoff oder läßt er sich mit Hilfe der fast stets gebrauchten Papierfilter abfiltrieren, so wird der die Heterogenität herbeiführende Körper als suspendiert bezeichnet. Ist sonst kein gelöster Stoff vorhanden, so haben wir eine Aufschlammung oder Suspension vor uns. Auf diese Weise wird entschieden, ob der Stoff gelöst ist oder nicht, und die unzähligen Lösungen, die im Laufe des neunzehnten Jahrhunderts und früher in der chemischen Literatur beschrieben wurden, haben das gemeinsame Merkmal, daß sie im Sinne des Chemikers homogen sind, d. h. in der oben beschriebenen Weise geprüft keine auffällige Inhomogenität erkennen lassen. Eine leichte Trübung, Opaleszenz usw. wird dabei vernachlässigt oder als besonderes Merkmal der Lösung notiert.

Jede Verschärfung der Prüfung wäre ein einschneidender Eingriff in die Rechte der Chemiker, der wohl den meisten nicht zu Bewußtsein gekommen ist.

Würden wir zulassen, daß nur die optisch leeren Flüssigkeiten als Lösungen bezeichnet werden oder nur die kristalloiden Lösungen oder nur die, welche das van't Hoff'sche Gesetz befolgen, so würde nicht nur jeder Chemiker mit zeitraubenden und umständlichen, seinen Zwecken gar nicht dienlichen Untersuchungen belastet werden, es müßten sämtliche Handbücher der Chemie, Lehrbücher der analytischen und der physiologischen Chemie daraufhin revidiert und umgearbeitet werden, eine Arbeit für mehrere Generationen, oder überhaupt nicht durchführbar, da viele Lösungen mit der Konzentration weitgehend ihre Beschaffenheit ändern¹⁹⁾.

Dazu kommt eine unendliche Erschwernis in der Ausdrucksweise und beim Unterricht. Bei Besprechung jeder Mischung müßte man erst überlegen, ob eine kristalloide oder kolloide Lösung vorliegt und in dem einen Falle sagen: der Stoff ist gelöst, in dem anderen: er ist suspendiert. Andernfalls könnte man stets gewärtig sein, daß der Schüler, zu dem man z. B. von einer Eiweißlösung spricht, belehrend erwidert: Entschuldigen Sie, Herr Professor, die sogenannte Eiweißlösung ist gar keine Lösung,

sondern eine Suspension. Verbittet sich der Professor diese Belehrung, so kann der Schüler mit Recht erwidern: In der Vorlesung des Dr. N. wurde das ausführlich erörtert.

Wir dürfen also nicht von unseren hergebrachten Begriffen Lösung und Suspension abgehen, wenn wir nicht eine heillose Verwirrung anrichten wollen. Die beiden Begriffe sind für die Chemie feststehend.

Auch brauchen wir uns nicht davon abhalten zu lassen, eine Substanz, welche die Eigenschaft hat, sich selbständig in Wasser zu einer klaren Lösung zu verteilen, als wasserlöslich zu bezeichnen, selbst wenn die Lösung eine kolloide ist, und uns übereifrige Jünger der physikalischen Chemie darüber belehren wollen, daß man diesen Ausdruck bei Kolloiden vermeiden müsse, da der Begriff Löslichkeit in der physikalischen Chemie eine bestimmte Bedeutung angenommen hat. Auch hier ist der Sprachgebrauch so feststehend, daß er nicht abgeändert werden kann, ohne zu schwerwiegenden Belästigungen der beteiligten Kreise zu führen, ganz abgesehen davon, daß diese Abänderung praktisch unnötig ist.

Von Physikern ist das Wort Suspension des öfteren in anderem Sinne gebraucht worden als von Chemikern. Aus den Schriften einzelner Forscher, z. B. von Faraday, kann man entnehmen, daß sie (im Gegensatz zum Sprachgebrauch der Chemiker) den Begriff nach der Richtung der kleineren Dimensionen hin in keiner Weise abgrenzen. Dadurch gerieten sie unbewußt ins Bereich der kolloiden Lösungen der Chemiker, Physiologen und Mediziner, ja zuweilen sogar noch weiter in das Gebiet der kristalloiden Lösungen, denn manchmal wird auch von suspendierten Molekülen geschrieben oder gesprochen. Dehnt man den Begriff Suspension aber soweit aus, so wird er gleichbedeutend mit dem Begriff „Zerteilung“ und schließt, wenn man die Uebergänge mit berücksichtigt, auch die kristalloiden Lösungen ein. Das steht aber mit dem Sprachgebrauch der Chemie in Widerspruch und ist darum, wenn eine allgemeine Verständigung erzielt werden soll, besser zu vermeiden.

Solange die Wissenschaften sich getrennt voneinander entwickeln, ist es möglich, ohne Verwirrung zwei verschiedene Begriffe mit demselben Ausdruck zu bezeichnen; sobald aber die beiden Gebiete sich berühren oder durch gemeinsame Bearbeitung desselben Gegenstands zur Verschmelzung gelangen, muß man trachten, einen solchen Uebelstand zu beseitigen. Im

¹⁹⁾ Löst man z. B. FeCl_3 oder SnCl_4 usw. in Wasser, so hat man bei höherer Konzentration vorwiegend kristalloide, bei niedrigerer kolloide Lösungen.

vorliegenden Falle ist der Sprachgebrauch der Chemie aus den oben dargelegten Gründen entscheidend. Ich habe wiederholt die Freude erlebt, daß hervorragende Physiker die Richtigkeit dieses Standpunkts anerkannt und sich dem chemischen Sprachgebrauch angeschlossen haben.

Ich habe diesen Gegenstand sehr ausführlich behandelt, um die vielfachen Mißverständnisse auf diesem Gebiete womöglich endgültig zu beseitigen.

* * *

Die weitere Entwicklung dieses Gebietes bietet viel Interessantes, namentlich die Beurteilung der Stellung einzelner Kolloidsysteme zueinander und zu den Kristalloiddösungen, die vielfach noch ganz unter dem Einflusse der ersten Entwicklungsstadien der Kolloidforschung steht; hier verdienen die neueren Ergebnisse der Experimentalforschung sowie der theoretischen Kolloidphysik eingehendste Berücksichtigung. Ich gedenke bei anderer Gelegenheit darauf zurückzukommen.

Göttingen, im Juli 1919.

Zur Optik disperser Systeme, III.

Von J. Lifschitz und Georg Beck (Zürich). (Eingegangen am 3. September 1919.)

Die nachfolgenden Mitteilungen schließen sich inhaltlich so eng an die früheren theoretischen und experimentellen des einen von uns und J. Brandt an¹⁾, daß über ihre Ziele und die benutzte Arbeitshypothese kaum nochmalige Ausführungen an dieser Stelle notwendig erscheinen. Zur fernerer Orientierung über die Dichte- und Brechungsverhältnisse bei Dispersoiden wurden Dichte und Brechung einer Reihe weiterer Hydrosolen untersucht, und besonders der Einfluß des Dispersitätsgrades auf beide verfolgt.

In allen untersuchten Fällen ergab sich wiederum, daß der Dispersitätsgrad von sehr geringfügigem, wenn überhaupt sicher nachweisbarem Einfluß auf die spezifische Refraktion bei konstanter Temperatur T :

$$R_x^T = \frac{n_x^T - 1}{d_4^T} \text{ bzw. } \mathfrak{R}_x^T = \frac{n_x^T - 1}{n_x^T + 2} \cdot \frac{1}{d_4^T}$$

ist, gleichgiltig ob farbige oder farblose Systeme betrachtet wurden. Es bleiben indes zwei wichtige Reihen von dispersen Systemen noch zu studieren, die Metall- und die Farbstoffsole. Die Untersuchung derselben erfordert völlig andere optische Hilfsmittel und soll deshalb in einer späteren Versuchsreihe gesondert erfolgen. Man wird dabei entweder interferometrische Messungen an sehr verdünnten Lösungen, oder indirekte Bestimmungen des Brechungsindex an konzentrierten (zum Beispiel durch Reflexionsmessungen), durchführen müssen, was uns bisher aus äußeren Gründen nicht möglich war.

Die nachfolgend mitgeteilten Messungen konnten dagegen wie früher²⁾ mit Hilfe des Pulfrich'schen Refraktometers (Neukonstruktion) ausgeführt werden³⁾. Die mitgeteilten Zahlen sind — wo nur eine Wertereihe angegeben ist — Mittelwerte aus mehreren Messungen an mindestens zwei unabhängigen Präparaten.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch versucht die Aenderungen des Dispersitätsgrades mit der Temperatur, die ja vielfach in völlig oder nahezu reversibler Weise verlaufen, refraktometrisch zu verfolgen, um zu sehen, ob hierdurch eine Erweiterung der immerhin eng begrenzten Auswahl an passenden Untersuchungsobjekten erreicht werden könne.

Allerdings dürfen derartige Dispersitätsänderungen, wie man sie z. B. bei Gelatine-lösungen seit längerer Zeit kennt und auch ultramikroskopisch verfolgen konnte, nicht ohne Weiteres den übrigen von uns studierten an die Seite gestellt werden. Denn während bei den kolloiden Schwefellösungen, und den weiterhin behandelten Arsensulfiden usw. disperse Phase und Dispersionsmittel bei allen Dispersitätsgraden wesentlich dieselbe Zusammensetzung behielten, und merklich nur die Zerteilung der dispersen Phase sich änderte, trifft dies bei den obigen Beispielen nicht mehr zu. Die Wechselwirkungen zwischen disperser Phase und Medium — besonders die Aenderung der gegenseitigen Löslichkeit, die schließlich bei hoher Temperatur zu molekularer Mischung führt, — wird auch in dem refraktometrischen

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 22, 53, 133 (1918).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Das Instrument wurde uns wiederum von Herrn Prof. H. Zangger gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Verhalten zum Ausdruck kommen müssen. Es schien uns indes nicht uninteressant die Größe und Art dieser Effekte kennen zu lernen.

Einfachste Emulsoide, deren Dispersitätsgrad sich mit der Temperatur in besonders ausgezeichnetem Maße ändert, können wir nun in den kritischen Flüssigkeitsgemischen erblicken, von denen deshalb die Systeme Triäthylamin-Wasser und Phenol-Wasser näher studiert wurden. Das System Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol

konnte wegen der Flüchtigkeit der ersteren Komponente nicht genügend genau verfolgt werden.

Die Untersuchung des Systemes Triäthylamin-Wasser, deren Ergebnisse durch die Daten der Tabelle I natürlich nur roh geschildert werden können, lehrte, daß die Temperatur-Refraktionskurve kontinuierlich bis an den Entmischungspunkt heran verläuft. Sie kann über diesen hinaus reversibel durchlaufen werden⁴⁾.

Tabelle I.
Triäthylamin Kahlbaum zu einer fünfprozentigen Lösung
in destilliertem Wasser gelöst.

Temperatur °C	d_o^x Gemisch		n_D^x Gemisch		d_o^x Wasser	n_D^x Wasser	R_D Amin	R_D Amin
25	0,9881	0,9880 ↑	1,33875	1,33876 ↑	0,9969	1,33253	0,3140	0,5190
24	0,9883	0,9883	1,33846	1,33841	0,9973	1,33263	0,3094	0,5124
23	0,9887	0,9887	1,33835	1,33834	0,9975	1,33272	0,3070	0,5072
22	0,9891	0,9890	1,33822	1,33823	0,9978	1,33281	0,3040	0,5020
21	0,9893	0,9893	1,33813	1,33813	0,9980	1,33290	0,3014	0,4980
20	0,9895	0,9895	1,33798	1,33799	0,9982	1,33298	0,2990	0,4934
19	0,9896	0,9896	1,33777	1,33777	0,9984	1,33306	0,2960	0,4882
18	0,9900	0,9900	1,33821	1,33821	0,9986	1,33314	0,3010	0,4940
17	↓ 0,9905	0,9905	↓ 1,33840	1,33840	0,9988	1,33321	0,3045	0,4948

Trübung tritt einige Zehntel Grade oberhalb 18° auf, ihr Auftreten bedingt keine Störung; bei 18° ist bereits vollständige Entmischung aufgetreten. Die Refraktionswerte für 18 und 17° gelten also nur für die spezifisch schwerere flüssige Phase mehr.

Das Auftreten der kritischen Trübung brachte an sich, soweit festzustellen, keine refraktometrische Aenderung hervor. Die Entmischung erfolgt indes bei diesem System bekanntlich innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalles, und es schien deshalb notwendig, noch

ein anderes, in dieser Hinsicht günstigeres System heranzuziehen. Als solches wählten wir das Gemisch Phenol-Wasser, und zwar mit 8,2 Proz. Phenol. Der Entmischungspunkt liegt bei demselben nach Rothmund⁵⁾ bei 18,2°. Die Trübung bleibt bis 17,6° stabil.

Tabelle II.
8,2 Proz. Phenol in destilliertem Wasser.

Temperatur °C	n_D Gemisch	d Gemisch	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ Phenol	$n - \frac{1}{d}$ Phenol	Bemerkungen
20	1,34749	1,0045	0,2886	0,4849	klare Lösung
19	1,34755	1,0048	0,2882	0,4848	" "
18	1,34792	1,0050	0,2901	0,4878	opaleszent
17,6	1,34800	1,0050	0,2902	0,4880	stark "

Die Aenderung der Refraktion beim Auftreten der kritischen Trübung ist also außerordentlich klein. Trotz der Komplikationen, die der vorliegende Fall gegenüber reinen Dispersitätsänderungen in sich birgt, ergibt sich somit bei diesen Beispielen immer noch eine Bestätigung unserer Arbeitshypothese, daß Dispersitätsänderungen keinen merklichen Einfluß auf die Refraktion besitzen.

Anders bei Gelatine-Wasser. Hier mußten sich allerdings die Messungen auf ein relativ sehr großes Temperaturintervall erstrecken, und

⁴⁾ Zusatz geringer Mengen Gelatine stabilisiert das kritische Gemisch nicht und verschiebt — wenn wenig Gelatine anwesend ist — den Entmischungspunkt nicht, wie besondere fünf Versuchsreihen lehrten.

⁵⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 433 (1898).

Tabelle III.

3,2 Proz. franz. farblose Gelatine in destill. Wasser.

Temperatur °C	d^T Gemisch	n_D Gemisch	R_D Gelatine	R_D Gelatine
1. Anfangs- temperatur				
20 ↓	1,006	1,33767	0,2114	0,3969
30 ↓	1,005	1,33630	0,1972	0,3655
40 ↓	1,003	1,33500	0,1888	0,3469
50 ↓	1,002	1,33425	0,1857	0,3344
60 ↓	1,000	1,33300	0,1769	0,3156
50 ↓	1,002	1,33406	0,1836	0,3281
40 ↓	1,003	1,33482	0,1874	0,3406
30 ↓	1,005	1,33610	0,1941	0,3594
20 ↓	1,006	1,33721	0,2038	0,3844
2. Anfangs- temperatur				
60 ↓	1,000	1,33295	0,1760	0,3125
50 ↓	1,002	1,33390	0,1810	0,3269
40 ↓	1,003	1,33475	0,1849	0,3403
30 ↓	1,005	1,33600	0,1925	0,3593
20 ↓	1,006	1,33760	0,2103	0,3875
30 ↓	1,005	1,33625	0,1964	0,3582
40 ↓	1,003	1,33494	0,1877	0,3395
50 ↓	1,002	1,33420	0,1849	0,3258
60 ↓	1,000	1,33300	0,1767	0,3118

die Dispersitätsänderungen sind auch nicht mehr rein reversible. Auch im refraktometrischen Verhalten lassen sich die Hysteresis-Erscheinungen, die den Systemen Gelatine-Wasser so allgemein eigen sind, verfolgen, wie die Tabelle III lehrt. Zugleich ist von der Konstanz der Refraktion keine Rede mehr. Die vorauszusehenden Komplikationen bei derartigen thermischen Dispersitätsänderungen und — unseres Erachtens — bisher noch gar nicht voll studierte chemische Änderungen des Systems prägen ihm ein ganz anderes refraktometrisches Verhalten auf, als man es selbst noch bei kritischen Flüssigkeitsgemischen findet. Es darf in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß isotherme Dispersitätsänderungen bei Gelatine und ähnlichen Stoffen (z. B. durch Salzzusätze) keine

Änderungen der Brechung veranlassen, wie schon Walpole⁶⁾ zeigte.

Sicherlich wird man ähnliche Verhältnisse bei Agar-Agar, Stärke und anderen hierher gehörigen Solen wieder antreffen, und so erscheint es angezeigt sich für unsere Zwecke und vorerst auf das Studium isothermer Zustandsänderung zu beschränken.

Eine solche läßt sich besonders elegant an Kieselsäurehydrosolen in ihrem refraktometrischen Effekte verfolgen. Reines, nach Th. Graham⁷⁾ aus Natronwasserglas und Salzsäure dargestelltes Kieselsäuresol, das durch sorgfältige 96 stündige Dialyse elektrolytfrei⁸⁾ gemacht wurde, lieferte im Mittel folgende Zahlen.

Tabelle IV.

Konz. des SiO ₂ in Proz.	n_D 25°	d_0 25°	R_D SiO ₂	R_D SiO ₂
2,61	1,33467	1,014	0,1195	0,2284
1,15	1,33331	1,014	0,1192	0,2280

Ein ganz analog dargestelltes, nicht dialysiertes Sol mit 2,8 SiO₂ und 1,195 Proz. NaCl wurde nun während 70 Stunden beobachtet, nach welcher Zeit plötzliche Koagulation der Verfolgung Einhalt gebot; man erhielt unter Berücksichtigung der Werte $n_D = 1,33596$ und

d_0 25 = 0,9985 für die als Dispersionsmittel dienende Kochsalzlösung folgende Daten.

⁶⁾ Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913), vgl. auch das Referat von G. Wiegner ebenda 207 (1917).

⁷⁾ Th. Graham, Ann. Chim. Phys. 3, 127 (1864).

⁸⁾ Keine Reaktion auf Cl mehr nachweisbar.

Tabelle V.

Zeit in Stunden	n_D , 25°	d_0 , 25°	R_D , SiO ₂	R_D , SiO ₂	Bemerkungen
Sofort nach Herstellung	1,34638	1,039	0,1197	0,2286	klar
Nach 3 Stunden	1,34638	1,039	0,1197	0,2286	
„ 16 „	1,34629	1,04	0,1184	0,2284	schwache „Opaleszenz
„ 37 „	1,34625	1,04	0,1180	0,2280	stärkere „
„ 70 „	1,34625	1,04	0,1180	0,2280	starke „

Berücksichtigt man, daß die unvermeidlichen Versuchsfehler — besonders bei den opaleszierenden Solen — sich in der letzten Dezimale bereits fühlbar machen, bedenkt man weiter den Umfang der betrachteten Dispersitätsänderungen, so wird ohne Weiteres zugestanden werden müssen, daß die Konstanz von R_D recht befriedigend, die von R_D eine praktisch vollständige ist.

Aehnlich verhalten sich die Zinnsäuresole, die wir nach W. Mecklenburg⁹⁾ leicht durch Anwendung verschiedener Fällungstemperaturen in verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten

konnten. Es wurden im ganzen fünf Präparate in genau gleicher Weise und von möglichst gleicher Konzentration durch Fällung bei 0, 25, 50, 75 und 100° und Peptisierung durch je 100 ccm Wasser, das 3,3 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,189 enthielt, dargestellt. Die erhaltenen Lösungen der 0°, und nahezu auch noch die der 25°-Säure waren klar, die übrigen zeigten eine mit der Fällungstemperatur zunehmende Opaleszenz. Die Peptisierungsdauer betrug in allen Fällen 24 Stunden. Der Gehalt der Lösungen an Zinnsäure wurde durch Analyse besonders festgestellt.

Tabelle VI.

Zinnsäuresole in salzsäurehaltigem Wasser.

Säure	Konz. des SnO ₂ in Proz.	n_D Gemisch	n_D Med. (HClaq)	d_0 , 25° Gemisch	d_0 , 25° Med.	R_D SnO ₂	R_D SnO ₂
0°	2,4	1,33630	1,33488	1,02	1,003	0,09352	0,1295
25°	2,4	1,33625				0,09330	0,1292
50°	2,42	1,33650				0,09370	0,1297
75°	2,39	1,33622				0,09331	0,1298
100°	2,37	1,33590				0,09325	0,1294

Die erhaltenen Zahlen weisen ganz dasselbe Bild wie die bei SiO₂ erhaltenen auf, es tritt nur noch deutlicher hervor, daß die Abweichung von dem konstanten Wert R_D bzw. R_D weitgehend von Versuchsfehlern herrühren und daß die n -Formel, wie schon in der II. Abhandlung bemerkt wurde, etwas bessere Konstanz liefert, als die n^2 -Formel.

Ebendasselbe ergibt sich auch bei denjenigen farbigen Suspensoiden, die unserer Meßmethodik zugänglich gemacht werden konnten, also in genügender Konzentration erhältlich und nicht allzu intensiv farbig sind. Dies ist z. B. bei den schon von Linder und Picton¹⁰⁾ studierten Arsentrisulfidsolen der Fall. Die als α , β und γ Arsentrisulfidsole von diesen Forschern bezeichneten Systeme konnten in passender Konzen-

tration — und zugleich α und β durch Zusatz einer Spur Gelatine, das γ -Sol durch sorgfältige Dialyse in genügend stabiler Form — erhalten werden. Der Gehalt wurde — nach Oxydation des Sulfides mittelst Salpetersäure — durch Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat festgestellt. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf unabhängige Präparate.

Die Sole zeigten sämtlich in der Aufsicht mehr oder weniger deutliche Opaleszenz. Die Konstanz der Refraktionen, besonders diejenige von R_D braucht wohl gar nicht besonders hervorgehoben werden.

Leider gelang es uns nicht, in analoger Weise verschieden hoch disperse Antimontrisulfidsole zu erlangen. Das bekannte, aus Brechweinstein¹¹⁾ dargestellte, himbeerfarbene Sol, das durch eine Spur Gelatine geschützt wurde, gab uns folgende Daten:

⁹⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 207 (1912).

¹⁰⁾ Linder u. Picton, Journ. Lond. Chem. Soc. 61, 140 (1892).

¹¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 320 (1883).

Tabelle VII.

Konz. des As_2S_3 in Proz.	n_D 25°	d_0 25°	n_D As_2S_3	R_D As_2S_3	Bemerkungen
3,00	1,33650	1,016	0,1507	0,3307	} α -Sol höchst dispers mit Spur Gelatine
2,98	1,33580	1,016	0,1510	0,3305	
3,01	1,33620	1,016	0,1485	0,3309	
2,95	1,33610	1,015	0,1495	0,3310	} β -Sol wie voriges
3,316	1,33663	1,018	0,1460	0,3307	
3,00	1,33626	1,016	0,1460	0,3309	} γ -Sol 5 \times 24 Stunden dialysiert

Tabelle VIII.

Antimontrisulfidsol in destilliertem Wasser.

Konz. des Sb_2S_3 in Proz.	n_D 25°	d_0 25°	n_D (Sb_2S_3)	R_D Sb_2S_3
0,23	1,33329	0,9995	0,2174	0,3340
0,24	1,33340	0,9996	0,2170	0,3350

Der Gehalt war analytisch nach Vortmann und Metzel bestimmt worden¹²⁾, die Konzentration ist allerdings recht klein, und die Messung wohl sicher mit größeren Fehlern behaftet.

Kieselsäure- und Arsensulfidsole sind bereits von R. Wintgen, natürlich vollkommen unabhängig von uns, untersucht worden¹³⁾.

Die Resultate dieses Forschers sind zum Teil von G. Wiegner später neu umgerechnet worden¹⁴⁾.

Die von Wintgen gefundenen Refraktionswerte weisen erhebliche und keineswegs systematische Schwankungen mit der Konzentration der untersuchten Sole auf, die auf Ungenauigkeiten der Analysenmethode zurückgehen müssen¹⁵⁾. Die Mittelwerte der Wintgenschen Messungen weichen von unseren Resultaten nur im Falle des Arsensulfides sehr erheblich, bei Kieselsäure nur um ca. 5 Proz. (n -Formel) ab. Im Uebrigen harmonisieren unsere Messungen gut mit Wintgens Zahlen aus eignen oder älteren Messungen.

Bedenkt man aber, daß die früher untersuchten Präparate natürlich ganz anderen Dis-

persitätsgrad besaßen, anders hergestellt und speziell bei As_2S_3 völlig anders analysiert worden sind, bedenkt man bei diesem Sol, daß Wintgens Einzelmessungen selbst erheblich schwankende Resultate aufweisen, so darf die Uebereinstimmung unserer Werte mit früheren Angaben als im Allgemeinen sehr befriedigend erachtet werden. Man erkennt also auch hieraus, daß die Refraktionen dieser kolloiden Lösungen eine vom Dispersitätsgrad unabhängige Größe darstellen müssen.

Endlich konnte am Vanadinpentoxydsol, über dessen interessante Eigenschaften man Freundlich und Dieselhorst wichtige Arbeiten verdankt, eine ähnliche Versuchsreihe ausgeführt werden, wie wir sie am Kieselsäurehydrosol beschrieben haben. Es wurde eine Reihe verschiedener, wohldialysierter Präparate analysiert und gemessen; eines derselben, das 1½ Jahr alt war, stellte uns Herr Prof. Dr. G. Wiegner zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten. Je nach dem Alter des Sols erweist sich dasselbe, wie bereits bekannt — und auch von uns ultramikroskopisch bemerkt wurde — als sehr verschieden hoch dispers.

Das frisch hergestellte Sol ist in der Durchsicht völlig klar und prächtig tiefrotbraun, in der Aufsicht ganz schwach opaleszierend. Es zeigte auch keine direkt wahrnehmbaren Schlieren beim Rühren und ultramikroskopisch nur einen schwachen Tyndallkegel. Man findet refraktometrisch:

¹²⁾ Vgl. Treadwell, Lehrbuch II.

¹³⁾ Kolloidchem. Beih. 7, 251 (1915). Dasselbst siehe auch Angaben über Sb_2S_3 Gelatine, Stärke usw.

¹⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 7 (1917).

¹⁵⁾ Wir halten die Bestimmung des As_2S_3 als solchem für einigermaßen unsicher, über die Oxydation von Schwefel und die BaSO_4 -Fällung haben wir bereits früher Angaben gemacht. Immerhin soll diese Unstimmigkeit mit Wintgens Messungen gelegentlich noch weiter verfolgt werden.

Tabelle IX.

Konz. des V_2O_5 in Proz.	$n_D 25^\circ$	$d_o 25^\circ$	$\mathfrak{R}_D V_2O_5$	$R_D V_2O_5$
0,33	1,33334	0,9991	0,2239	0,3336

Nachdem es durch vierstündiges Erhitzen in einem auf $90-100^\circ$ gehaltenen Wasserbad künstlich gealtert worden war, wonach es deutliche Schlierenbildung beim Rühren zeigte, wurde \mathfrak{R}_D zu 0,2242, R_D zu 0,3337 bestimmt. Nun wurde das Präparat spontaner Alterung überlassen. Nach zwei Monaten war starke Schlierenbildung beim Schütteln schon mit bloßem Auge wahrnehmbar; die refraktometrische Messung gab dabei:

$$\mathfrak{R}_D = 0,2242; R_D = 0,3337$$

und blieb während vier Monaten unverändert. Aber auch das Wiegner'sche Sol lieferte trotz 15 monatlicher Alterung $\mathfrak{R}_D = 0,2241$ bzw. $R_D = 0,3337$.

Die Aenderungen des Dispersitätsgrades in diesen Zeiten sind sehr erhebliche; wenn trotzdem

die Refraktion, innerhalb unserer Meßgenauigkeit mindestens, völlig konstant blieb, so zeigt dies deutlich, daß auch bei farbigen Suspensionen der Dispersitätsgrad einen nur ganz minimalen Einfluß auf das Brechungsvermögen haben kann.

Man wird trotzdem weitere Resultate an Metall- und Farbstoffsolen abwarten müssen, ehe man zu einer Verallgemeinerung dieses Schlusses schreiten darf. Für eine erste Orientierung erscheinen uns inzwischen — abgesehen von jenen speziellen Klassen disperser Systeme — die bisherigen Erfahrungen immerhin soweit ausreichend, daß in der nächsten Mitteilung eine Anwendung derselben versucht werden darf.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

Der Farbumschlag des Kongorubins unter dem Einfluß von Reaktion und Neutralsalzwirkung.

Von Heinrich Lüers (München).

(Eingegangen am 12. Sept. 1919.)

Gelegentlich einer größeren Reihe von Versuchen über die schuttkolloiden Eigenschaften der Malz- und Würzekolloide¹⁾, in deren Verlaufe wir die Erfolg versprechenden Studien Wo. Ostwald's²⁾ am Kongorubin für unsere besonderen Zwecke nutzbar zu machen versuchten, zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß die Hopfenbittersäuren, welche in wässriger Lösung zum Teil als kolloide Systeme aufzufassen sind, sich von den übrigen untersuchten Kolloiden dadurch wesentlich unterscheiden, daß sie den Umschlag des Kongorubins anstatt zu verzögern, außerordentlich beschleunigten. Es lag die Vermutung nahe, daß die saure Natur der Hopfenharze für ihr abweichendes Verhalten gegenüber dem Farbstoffumschlag verantwortlich zu machen sei. Parallelversuche mit sehr verdünnten Lösungen von Essigsäure und Nonylsäure führten denn

auch zum gleichen Ergebnis und bestätigten somit unsere Vermutung. Da es uns von Wichtigkeit erschien, uns über die obwaltenden Verhältnisse auch nach der quantitativen Seite hin zu unterrichten, widmeten wir dem Einfluß der Reaktion auf den durch Neutralsalze bedingten Umschlag des Kongorubins eine größere Anzahl von Versuchen, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt seien, da sie in manchen Punkten eine Erweiterung der Versuche Wo. Ostwald's darstellen und auch als ein Beitrag zur Theorie der Indikatoren zu betrachten sein dürften.

Als Versuchsmaterial diente uns ein Farbstoffpräparat, welches uns Herr Geheimrat Schultze, dem wir auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unsern Dank aussprechen, zur Verfügung stellte.

Das Präparat löste sich in CO_2 -freiem Wasser mit einer stumpfen, rotvioletten Farbe. Für die Verfolgung des Umschlages nach Blauviolett oder Blau erschien es aus diesem Grunde weniger gut geeignet als ein solches, das sich

¹⁾ Ueber diese Versuche soll später in einer geordneten Mitteilung berichtet werden.

²⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919).

mit rein roter Farbe löst. Es gelang jedoch auf einfache Weise, es in eine leuchtend rote Lösung überzuführen, indem man es mit wenig Alkohol in der Reibschale verrieb und dann mit Wasser stark verdünnte. Wir bereiteten uns jedesmal 100 ccm einer Rubinslösung, indem wir 0,1 g Farbstoff mit 1 ccm säurefreiem Alkohol behandelten und mit CO_2 -freiem Wasser auf 100 ccm auffüllten. Verdünnt man diese Ausgangslösung auf das zehnfache mit Wasser, so erhält man einen feurig-leuchtendroten Farbton. Es hat somit der Alkohol, der für den Farbstoff ein erhebliches Lösungsvermögen besitzt, zu einer starken Dispersion der Rubinsphase Anlaß gegeben, zwar so, daß selbst bei 1000facher Verdünnung mit Wasser dieser Zustand der hohen Dispersion bestehen bleibt.

Wie bereits Ostwald unter Anführung zahlreicher Beweise feststellen konnte, handelt es sich bei den leuchtend roten Lösungen um Systeme höheren Dispersitätsgrades als bei den blauen oder blauvioletten. Wir versuchten, uns auch auf ultramikroskopischem Wege über diese Verhältnisse zu orientieren, so weit es mit dem uns zur Verfügung stehenden einfachen Mikroskop mit Paraloidkondensor von Zeiss möglich war. Die rein roten Lösungen erwiesen sich, abgesehen von vereinzelt Lichtpunkten, als optisch leer. Die blauen und blauvioletten, welche durch die Einwirkung von KCl aus den roten entstanden, waren und sich durch einen eigenartigen Schimmer im durchfallenden Licht beim Schütteln und Dichroismus im auffallenden Licht auszeichneten, wiesen neben zahlreichen Lichtpunkten bereits vereinzelt Teilchen von mikroskopischen Dimensionen auf. Die rein blauen durch Säurezusatz entstandenen, nicht dichroitischen Lösungen zeigten zwar auch eine Vermehrung von Lichtteilchen, jedoch in weit aus geringerem Maße als die blauvioletten durch Salzwirkung erzeugten. Da uns aber, wie erwähnt, nur ein Paraloidkondensor zur Verfügung stand, so sollen aus unseren Beobachtungen keine weiteren Schlüsse gezogen werden als diese, daß die roten Lösungen einwandfrei höher dispers als die blauvioletten und blauen sind.

Bei unseren weiteren Versuchen war es uns darum zu tun, den Umschlag des Kongorubins von rot nach blau auch in kinetischer Beziehung zu verfolgen, d. h. wir maßen die Zeiten, welche eine rote Lösung von immer derselben Konzentration bis zur Erreichung eines so ziemlich in der Mitte zwischen Blau und Rot gelegenen Farbtones brauchte. Um zu ver-

schiedenen Zeiten gleichmäßig reproduzierbare Resultate zu erhalten, stellten wir uns durch Mischung verschiedener organischer Farbstoffe (Bordeaux, Methylviolet, Azoblau usw.) eine Standardfarblösung von gewünschtem Farbton und Farbtiefe her. Den Umschlag der Kongorubinslösung durch Neutralsalze bewerkstelligte man derart, daß man die fertig zusammengesetzte eventuell mit Zusätzen versehene Rubinslösung aus einem Reagensglas in ein solches goß, welches die den Umschlag verursachende Salzlösung in abgemessener Menge enthielt, und im gleichen Augenblick die Stoppuhr in Gang setzte. Wenn man auf 10 ccm 0,01prozentige Rubinslösung 0,35 ccm 3,8 n (gesättigte) Kaliumchloridlösung einwirken ließ, so wurde der Standardfarbton nach 32 Sek. erreicht. Im Laufe der Zeit führten wir eine große Zahl von Kontrollversuchen mit mehrfach neu bereiteten Lösungen (siehe oben) aus und fanden immer wieder mit einer Abweichung von höchstens ± 1 die Umschlagszeit 32 Sek.

Wie eingangs erwähnt, vermögen Wasserstoffionen diese Umschlagszeit, verursacht durch das Neutralsalz, ganz wesentlich abzukürzen. Bevor wir aber hierüber quantitative Versuche anstellen konnten, war es nötig, uns über den Einfluß der Wasserstoffionen ganz allgemein in möglichst neutralsalzfreien Lösungen zu orientieren. Zu diesem Zwecke setzten wir eine Versuchsreihe an, über welche alles Wissenswerte in Tabelle 1 verzeichnet ist. Durch Gemische von sehr verdünnten Natriumazetat- und Essigsäurelösungen legten wir die Wasserstoffionenkonzentration fest und berechneten diese nach der Gleichung

$$[\text{H}^+] = \frac{k}{\alpha} \cdot \frac{[\text{Essigsäure}]}{[\text{Na-Azetat}]}$$

wobei wir k = Dissoziationskonstante
der Essigsäure = $1,86 \cdot 10^{-5}$
und α = Dissoziationsgrad
des Na-Azetates = 0,87 setzten.

Das zum Auffüllen verwendete Wasser war CO_2 -frei. (Tab. I.)

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei einer $[\text{H}^+] = 5,5 \cdot 10^{-5}$ der Umschlag von rot nach blau augenblicklich erfolgt, während er bei einer solchen um eine Zehnerpotenz niedriger gelegenen bereits einige Minuten braucht und bei $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ praktisch überhaupt nicht mehr eintritt. Im Gegensatz zu den anderen Indikatoren, welche sich auf die herrschende $[\text{H}^+]$ praktisch augenblicklich einstellen und bei Ausschluß äußerer Faktoren (CO_2) oft Tage lang

Tabelle I.
Einfluß der $[H^+]$ auf die Umschlagszeit des Kongorubins.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{n}{10}$ Na-Azetat ccm	1	1	1	1	1	1	1	1
$\frac{n}{10}$ Essigsäure ccm	0,08	0,32	0,64	0,80	0,95	1,10	1,25	2,56
0,1 prozent. Kongorubinlösung ccm	1	1	1	1	1	1	1	1
Mit CO_2 freiem H_2O ergänzt auf Volumen von	10	10	10	10	10	10	10	10
$[H^+]$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Umschlagszeit in Sek.	∞	ca. 3600	124	70	42	30	20	0

die der betreffenden H^+ -Ionenkonzentration entsprechende Umschlagsfarbe unverändert beibehalten, finden wir beim Kongorubin die merkwürdige Erscheinung, daß der Umschlag beginnend bei einer $[H^+] = 10^{-6}$ von „unendlich langsam“ bis nach „augenblicklich“ bei einer $[H^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ zunimmt. In Fig. 1 gibt die Kurve 1 in graphischer Darstellung ein deutliches Bild dieser raschen Zunahme der Umschlagszeit. Auf der Abszisse ist der Logarithmus

Kommentar erübrigt. In Fig. 1 finden sich als Kurve 2 die Versuchsergebnisse graphisch verzeichnet, wobei der gleiche Maßstab wie für Kurve 1 diente.

Aus den Versuchen ergibt sich nun folgendes: Reine wässrige Lösungen des Kongorubins von der angewandten Konzentration (0,01 Proz.) benötigen bei Gegenwart einer Kaliumchloridkonzentration von 133 Millimol auf den Liter 32 Sek., um den Farbton der Standardlösung zu erreichen. Die Gegenwart von Spuren von Wasserstoffionen ($[H^+] = 4 \cdot 10^{-7}$) läßt den gleichen Umschlag in kaum mehr als der halben Zeit erfolgen und bei einer $[H^+] = 6,8 \cdot 10^{-6}$ erfolgt der Umschlag auf der Stelle, während ohne die Gegenwart von Neutralsalz bei letztgenannter $[H^+]$ die Umschlagszeit einige Minuten beträgt. Vergleicht man Versuch 7 in Tabelle I mit Versuch 1 in Tabelle II, so erkennt man unschwer, daß bei Gegenwart von KCl die gleiche Umschlagszeit bereits bei einer rund siebzigmal kleineren Wasserstoffionkonzentration erreicht wird, als es in Abwesenheit des Neutralsalzes der Fall ist.

Dabei erfolgt bei den raschen Umschlägen das Auftreten eines reinen blauen Farbtones, ohne dichroitische Erscheinungen, während bei den langsameren, zeitlich verfolgbaren, das vorübergehende Auftreten von Dichroismus wahrnehmbar ist.

Ganz ähnlich wie die Essigsäure verhielt sich auch die Kohlensäure. Leitet man in eine 0,01 prozentige Rubinlösung reine CO_2 ein, so bemerkt man nach einigen Minuten beginnende

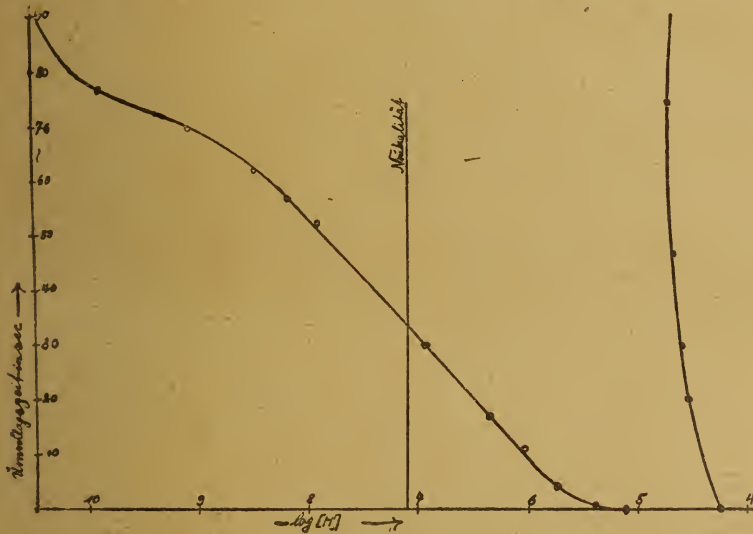


Fig. 1

der Wasserstoffionkonzentration aufgetragen, während als Ordinate die Umschlagszeit fungiert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun dazu übergegangen, die Neutralsalzwirkung in Gegenwart von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf den Umschlag des Kongorubins zu verfolgen, wobei wiederum der zeitliche Verlauf durch das geschilderte Verfahren gemessen wurde. In Tabelle II ist die Versuchsanordnung ausführlich niedergelegt, so daß sich weiterer

Tabelle II.

Einfluß der $[H^+]$ und $[OH^-]$ auf die durch KCl bewirkte Umschlagszeit des Kongorubins.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{n}{10}$ Na-Azetat ccm	1	1	1	1	1	1	0
$\frac{n}{10}$ Essigsäure ccm	0,64	0,32	0,16	0,08	0,04	0,02	0
0,1prozentige Kongorubinlösung ccm	1	1	1	1	1	1	1
Mit H_2O aufgefüllt auf Volumen von	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65
3,8n KCl ccm	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
$[H^+]$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
Umschlagszeit in Sek.	0	0	1,5	4	11	17	32

Versuchsnummer	8	9	10	11	12	13
$\frac{n}{10}$ Ammonchlorid ccm	1	1	1	1	1	1
$\frac{n}{10}$ Ammoniak ccm	0,03	0,06	0,13	0,25	0,5	2
0,01 prozentige Kongorubinlösung ccm	1	1	1	1	1	1
Mit H_2O aufgefüllt auf Volumen von	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65	9,65
3,8n KCl ccm	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
$[H^+]$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Umschlagszeit in Sek.	53	58	62	67	70	77

Violettfrärbung, die sich ganz allmählich nach Blau vertieft³⁾. Eine CO_2 haltige Rubinlösung, welche noch keine Farbveränderung aufweist, wird von KCl momentan gebläut.

Auf der alkalischen Seite des Neutralpunktes findet man nun gerade das Gegenteil. Der Umschlag durch KCl wird in Gegenwart von Hydroxylionen immer mehr verzögert, um bei H^+ -Ionenkonzentrationen unter 10^{-12} kaum mehr einzutreten. Es zeigte sich lediglich jener schwache Stich nach Rotgelb, von dem Wo. Ostwald schon bei den alkalischen Lösungen sprach.

Bei Erklärung dieses interessanten Einflusses der Reaktion auf die Umschlagszeit des Kongorubins lag es anfänglich nahe, anzunehmen, daß bei Gegenwart von geringen Elektrolytmengen wie Natriumazetat und Essigsäure sich ihre Wirkung zu der des Kaliumchlorides addierte und gleichermaßen die Konzentration des letzteren eine Erhöhung erfuhr. Diese Vermutung erwies sich jedoch nicht als stichhaltig, und zwar deshalb, weil sich ja dann in gleicher Weise das Ammoniumchlorid auf der alkalischen Seite hätte äußern müssen, was jedoch durchaus nicht der Fall war. Nichtsdestoweniger

orientierten wir uns durch einen besonderen Versuch über den Einfluß der Konzentrationserhöhung auf die Umschlagszeit des Rubins und fanden folgende Reihe:

KCl-Konzentration	133	148	161	218	266	380
in Millimol/Liter						
Umschlagszeit in Sek.	32	26	22	14	11	8.

Da die Gesamtelektrolytkonzentration unserer Säure-Neutralsalzversuche 160 Millimol/Liter nicht überschritt, trifft die anfängliche gemachte Annahme also nicht zu.

Was nun die Theorie des Farbenumschlages am Kongorubin anbetrifft, so hat Wo. Ostwald eine große Zahl von Beweisgründen angeführt, welche diesen Umschlag vorzugsweise als ein kolloidchemisches Phänomen erscheinen lassen. In Anbetracht der Tatsache, daß Neutralsalze, die hier zu allem Ueberfluß der Schulze'schen Regel folgen, ferner Säuren und endlich Laugen den gleichen Umschlag herbeizuführen vermögen, fällt es in der Tat schwer, ausschließlich rein konstitutionschemische Vorgänge dafür verantwortlich zu machen. Ja selbst bei Erörterung der in Tabelle I niedergelegten Versuchsergebnisse, die uns über den Einfluß der Reaktion allein Aufschluß geben sollten, wird die Heranziehung der konstitutionschemischen Erklärungsmöglichkeiten nicht ausreichen. Wie aus den Versuchen ersichtlich, spielt selbst bei dem durch

³⁾ Wo. Ostwald (loc. cit. S. 216) fand beim Einblasen von CO_2 keine Verfärbung, wohl aber ebenfalls eine Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber KCl.

Wasserstoffionen allein bewirkten Umschlag das Zeitphänomen eine besondere Rolle, im Gegensatz zu vielen anderen Indikatoren, welche sich auf die herrschende $[H^+]$ augenblicklich einstellen. Läßt man sich von konstitutionschemischen Erwägungen leiten, so muß man in Analogie der Befunde von A. Hantzsch⁴⁾ am Kongorot annehmen, daß auch die freie Kongorubinsäure in zwei isomeren Formen, einer roten azoiden und einer blauen chinoiden Form auftritt. Die Umlagerung der ersteren in die letztere erfolgt unter dem Einfluß von Wasserstoffionen, wobei wir allerdings über den Mechanismus dieser Umlagerung mehr oder weniger auf Vermutungen angewiesen sind. Es ließe sich zum Beispiel denken, daß eine intermediäre Anlagerung des H^+ -Ions an das Farbstoffmolekül erfolgt, dann die Umlagerung mit bestimmter Geschwindigkeit eintritt und schließlich das H^+ -Ion wieder in Freiheit gesetzt wird, um das gleiche Spiel mit einem weiteren Farbstoffmolekül zu vollführen. Daraus würde folgen, daß der zeitliche Verlauf der Umlagerung der gesamten vorhandenen Farbstoffmenge von der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration abhängen müßte, und zwar so, daß bei Gegenwart großer Mengen von Wasserstoffionen der Umschlag mit großer Geschwindigkeit z. B. augenblicklich erfolgt, weil alle Moleküle sich gleichzeitig an der Umwandlung beteiligen, während bei abnehmender H^+ -Ionenkonzentration die Umschlagszeit der $[H^+]$ proportional steigen muß.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn wir es mit Kombinationen von Neutralsalz- mit Säure- oder Laugenwirkung zu tun haben. Der ganzen Sachlage nach macht es den Anschein, als ob durch die H^+ -Ionen eine Reaktion vorbereitet würde, welche dann unter dem Einfluß des Neutralsalzes je nach dem Grade dieser Vorbereitung mehr oder weniger rasch zum Ablauf gebracht wird. Auch hier wird es wohl kaum gelingen, auf konstitutionschemischem Wege eine einfache Erklärung zu finden. Vergegenwärtigt man sich jedoch, daß, wie Wo. Ostwald durch zahlreiche dispersoidanalytische Methoden nachweisen konnte, das rote Kongorubin in wässriger Lösung an der Grenze der molekularen und kolloiden Systeme steht, so darf man wohl erwarten, daß kolloidchemische Betrachtungsweisen hier rascher zum Ziele führen werden als die rein konstitutionschemischen.

Wir müssen aus den Versuchsergebnissen Ostwald's annehmen, daß das Kongorubin in wässriger Lösung einer starken Solvation unterliegt. Alle jene Momente, welche die Solvation beeinflussen, werden demgemäß auf die Folgeerscheinungen der Solvationsveränderungen, wie Änderungen des Dispersitätsgrades, Stabilität des Systems usw. einen Einfluß ausüben. Da die Elektrolyte, vornehmlich die Säuren und Basen, das Farbstoffmolekül auf-, ent- und umzuladen vermögen, so kommt ihnen bei den anerkannten Beziehungen zwischen Ladungsgröße und Solvation eine besondere Bedeutung zu. Der zeitliche Verlauf des Farbumschlages legt die Vermutung nahe, daß auch an Adsorptionsvorgänge dabei zu denken ist; der erwähnte Kurvenverlauf bei den Säureversuchen läßt wenigstens darauf schließen. Auch Versuche von E. Wedekind und H. Rheinboldt⁵⁾ förderten manche Stütze für die Annahme von Adsorptionsverbindungen zutage. Wo. Ostwald denkt auch daran, daß nach dem Vorgang W. Spring's, H. Freundlich's u. a. die kinetischen Eigenschaften der Ionen, ihre Diffusions- und Wanderungsgeschwindigkeit für die Erklärung der beobachteten Zeitphänomene herangezogen werden könnten. Damit und mit einem Befund von Abegg und Bose, wonach die Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren in Gegenwart von Neutralsalzen wesentlich erhöht wird, läßt sich dann auch die Beschleunigung des Farbumschlages bei Gegenwart von Neutralsalz in Verbindung mit den geringsten Mengen von H^+ -Ionen erklären. Das gleiche gilt ja auch bei der Zuckerinversion. Auch diese Reaktion wird von gewissen Neutralsalzen in Verbindung mit H^+ -Ionen mehr beschleunigt, als es die gleiche Menge derselben ohne die Gegenwart des Neutralsalzes zu tun vermag.

Das Hydroxylion zeichnet sich im Gegensatz zum Wasserstoffion dadurch aus, daß es den durch Neutralsalze bewirkten Umschlag ganz erheblich zu verzögern und bei gewissen OH^- -Ionenkonzentrationen völlig zu verhindern vermag. Der Grund dafür ist, wie Ostwald in seinen Studien bereits ausführte, in einer weitgehenden Dispersitätsgraderhöhung des Kongorubins unter dem Einfluß des OH^- -Ions zu suchen, deren Folge wiederum eine größere Resistenz gegen fallende Einflüsse ist. Auch aus den Versuchen Wo. Ostwald's läßt sich diese schützende Wirkung des OH^- -Ions deutlich

⁴⁾ A. Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 158 (1915).

⁵⁾ E. Wedekind u. H. Rheinboldt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1013 (1919).

erkennen: Während das NaCl einen Fällungswert von etwa 90—100 Millimol/Liter aufweist, ist der des NaOH ca. 390. Das gleiche gilt auch für Ba(OH)₂. Auch bei diesem ist der Fällungswert von 4 wesentlich höher als z. B. des zur selben Gruppe gehörigen MgSO₄ mit 0,394 Millimol/Liter.

Zusammenfassung.

Kongorubinlösungen schlagen bei einer $[H^+] = 5,5 \cdot 10^{-5}$ augenblicklich von rot nach blau um. Mit sinkender $[H^+]$ steigt die Umschlagszeit rasch an, um von einer $[H^+] = 6,8 \cdot 10^{-6}$ an sich dem Wert „unendlich“ zu nähern.

Bei Gegenwart von Neutralsalz (KCl) genügen außerordentlich kleine H⁺-Ionenkonzentrationen, um den Umschlag bereits in kürzester Zeit erfolgen zu lassen. Die Gegenwart größerer Mengen von Neutralsalzen aktiviert also den Indikator gegenüber H⁺-Ionen (bei den ange-

wandten Konzentrationen rund um das 70fache), und umgekehrt.

Mit steigender Hydroxylionenkonzentration wird der Umschlag durch Neutralsalze zusehends verzögert, um bei einer $[OH^-] = 10^{-2}$ praktisch nicht mehr einzutreten.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen wurden Veränderungen im Solvatationszustand des Kongorubins, bedingt durch die Einwirkung der vorhandenen Elektrolyte, wobei auch Adsorptionserscheinungen anzunehmen sein dürften, verantwortlich gemacht. Auch die Beeinflussung der Wanderungs- und Diffusionsgeschwindigkeit des H⁺-Ions durch Neutralsalze wurde herangezogen. Das Hydroxylion übt seine verzögernde Wirkung dadurch aus, daß es den Dispersitätsgrad des Kongorubins erhöht und so dasselbe gegen fallende Einflüsse widerstandsfähiger macht.

München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.

Die physikalisch-chemische Analyse der Metalloxydsolen.

Eine Entgegnung von Wolfgang Pauli. (Eingeg. am 30. September 1919.)

(Aus dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer Arbeit¹⁾ mit J. Matula wohl zum ersten Male auf Grund sorgfältiger potentiometrischer Messungen der Ionenkonzentration eine physikalisch-chemische Analyse von Eisenoxydsolen ausgeführt und sind dabei zu einer völligen Ablehnung der Adsorption als Grundlage der Elektrolytfällung solcher Kolloide gelangt, indem sich sämtliche Beobachtungen restlos aus Dissoziationsbeeinflussungen erklären ließen. Ferner haben wir die insbesondere von J. Duclaux spezialisierten Begriffe Mizelle und Intermizellarflüssigkeit als überflüssige Reste einer überwundenen morphologischen Betrachtungsweise erklärt, da sich nach unseren Erfahrungen ein Unterschied zwischen Metalloxydsolen und den Lösungen typischer Elektrolyte bis auf den kolloiden Charakter des einen Komplexions nicht erheben läßt.

Anlässlich der Herausgabe einer nachgelassenen Arbeit seines gefallenen Schülers Georg Varga²⁾ hat nun R. Zsigmondy gegen unsere Auffassung scharf Stellung genommen. Da uns eine Klärung der Meinungen auf diesem Gebiete im Interesse der weiteren Entwicklung der Kolloidchemie gelegen erscheint, möchten wir

kurz noch einmal auf diese Sache zurückkommen. Wir wollen zunächst die Grundlagen der beiden Standpunkte allgemein prüfen und dann im Besonderen nachsehen, ob und wie weit der angezogenen Arbeit von Varga irgendeine Bedeutung in dieser Streitfrage zufällt.

Wir haben in unserer Arbeit mit J. Matula u. a. folgende tatsächlichen Beziehungen festgestellt:

1. Es gelingt in Eisenoxydsolen, die über Ferrichlorid hergestellt worden sind, eine Kurve des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung aus dem Verhältnis des (analytisch ermittelten) Gesamtchlorgehaltes und der (potentiometrisch bestimmten) Konzentration an freien Chlorionen zu gewinnen.

2. Dieser Dissoziationsgrad ist für die Wechselseitigkeit der Dissoziationsbeeinflussung gegen alle anderen Chloride maßgebend.

3. In verschiedenen Eisenoxydsolen ist für das physikalisch-chemische Verhalten nicht das OH-Ion, sondern das Anion desjenigen Ferrisalzes bestimmend, aus welchem das Sol hergestellt wurde.

4. Bei der Dialyse von Eisenoxydsolen wandert unter Hydrolyse deren Anion mit der äquivalenten Menge von H-Ionen durch die Membran.

¹⁾ Wo. Pauli und J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

²⁾ G. Varga, Kolloidchem. Beih. 9, 1 (1919).

5. Alle Erscheinungen erklären sich aus den Eigenschaften eines komplexen Salzes, z. B. $x \text{Fe}(\text{OH})_3 y \text{Fe}^{\dots} \cdot 3y \text{Cl}'$, das sich als mäßig starker Elektrolyt verhält. Die in unseren Versuchen gefundenen Tatsachen lassen für eine Ionenadsorptionstheorie keinen Raum.

Die Mizellarhypothese faßt nun die elektropositiven kolloiden Teilchen $x \text{Fe}(\text{OH})_3 y \text{Fe}^{\dots}$ und der zugehörigen Anzahl Chlorionen oder um bei dem von Zsigmondy besonders studierten und aufgeklärten Beispiel der Zinnsäure zu bleiben, das negative Zinnsäure-Stannation mit den zugehörigen K-Ionen als Mizelle zusammen und stellt diese der zwischen den Mizellen vorhandenen Intermizellarflüssigkeit gegenüber.

Man könnte nun diese Auffassung als eine nur im Namen von der unseren verschiedene ansehen, das ist aber bei näherer Betrachtung doch nicht der Fall. So wird die in Konglomeraten von Kolloidteilchen eingeschlossene Flüssigkeit auch bei Zsigmondy in physikalisch-chemischer Hinsicht von der sog. Intermizellarflüssigkeit als verschieden angesehen und der Mizelle von Duclaux ein besonderer osmotischer Druck zugeschrieben. Alle diese speziellen Annahmen hängen aber damit zusammen, daß die Mizellarhypothese gleichzeitig involviert, die zur Mizelle gehörigen Ionen seien mit derselben in einer engeren Beziehung und stellen etwas von anderen Ionen gleicher Ladung, welche in der Flüssigkeit vorhanden sind, verschiedenes vor.

Ein solches Verhalten tritt jedoch scheinbar hervor, sobald man die Kolloidteilchen durch Membranen mittelst Dialyse oder Filtration von der Flüssigkeit zu trennen versucht. Hier werden mit den Kolloidteilchen eine entsprechende Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen zurückgehalten. Der geladene kolloide Anteil der Mizelle verhält sich aber auch in diesem Falle nur wie jedes andere Ion, das von dem äquivalenten entgegengesetzt geladenen nicht in merklicher Menge getrennt werden kann. (Nernst's Theorie der Diffusion von Elektrolyten, des Diffusionspotentials u. s. f.). Ein etwa positiv geladenes Kolloidteilchen steht in einer Flüssigkeit, die mehrere Arten negativer Ionen enthält, mit sämtlichen Ionen dieser Art im Gleichgewicht und wir haben gerade nach unseren Untersuchungen nicht den geringsten Grund, hier ein von dem Gleichgewichte typischer Elektrolyte verschiedenes Gleichgewicht anzunehmen. Wir halten auch im Falle der Metalloxydsole das Operieren mit der Vorstellung einer

elektrischen Doppelschicht in keiner Richtung für aufklärend und daher überflüssig.

Es hat sich beim Eisenoxydsol gezeigt, daß nur ein Teil des analytisch nachweisbaren Chlors in Form freier Ionen vorhanden ist, dagegen der Rest sich durchaus wie das Cl in einem neutralen Salzmolekül eines Chlorids verhält. Diese Auffassung genügt vollkommen für die wissenschaftliche Beschreibung des Beobachtbaren und es ist weder notwendig noch förderlich dieses Verhalten aus Verschiedenheiten der Chlorteilchen im Inneren einer schwammigen Struktur und an der Oberfläche abzuleiten. Gegen solche Verschiedenheiten spricht überdies das Verhalten der Dissoziation des Eisenoxydsols bei der Verdünnung und die Unmöglichkeit einer Lokalisierung der Ionisationszurückdrängung im Inneren oder an der Oberfläche der Teilchen. Selbstredend soll damit nicht bestritten werden, daß insbesondere Suspensionen eine schwammig-kristallinische Struktur der Teilchen aufweisen können.

So wenig eine Eigengesetzlichkeit der Mizelle besteht, die gegenüber dem festgelegten allgemeinen Begriff disperser Teilchen (mit oder ohne Ladung) eine neue Bezeichnung rechtfertigen würde, so wenig gibt es eine solche für die Intermizellarflüssigkeit gegenüber dem Dispersionsmittel. Das Dispersionsmittel kann Ionen enthalten, die durch hydrolytische oder elektrolytische Dissoziation der Kolloidteilchen oder durch deren vollständigen peptischen Abbau entstanden sind oder als Verunreinigung von den Stammelektrolyten des Kolloids bei seiner Herstellung herrühren. Damit sind im Wesentlichen alle möglichen Fälle erschöpft und eine vollständige physikalisch-chemische Analyse eines Sols hat die Konzentrationen aller dieser Ionen und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloidteilchen anzugeben. Gewiß kann es hier von Interesse sein, neben dem Sol dessen Ultrafiltrate oder Dialysate zu untersuchen, aber es ist mir kein Fall bekannt, wo für das Verständnis der Solkonstitution die Aufstellung der Begriffe Mizelle und Intermizellarflüssigkeit von Wert gewesen wäre.

In unserer Arbeit über das Eisenoxydsol haben wir in bezug auf die Dissoziationsverhältnisse, die Leitfähigkeit, die chemischen Reaktionen mit anderen Ionen, das Sol mit der Lösung eines komplexen Elektrolyten in vollständiger Uebereinstimmung gefunden, allerdings auch auf die Eigenart und Variabilität im Aufbau des kolloiden Ions ausdrücklich hin-

gewiesen, die aber sein Verhalten gleich dem Ion eines typischen Elektrolyten, soweit dies untersucht werden konnte, nicht hindert.

Besehen wir nun die theoretischen Unterlagen und Ableitungen, welche Zsigmondy zur Verwertung von Varga's Messungen benutzte, so zeigt es sich, daß sie ausschließlich auf der gleichen Auffassung beruhen, die wir vertreten, nämlich, daß hier die Gesetze der typischen Elektrolyte angewendet werden können. Ja mehr als das, Zsigmondy geht in seinen vereinfachenden Annahmen so weit, die Mizelle des teilweise peptisierten Zinnsäuregels als binären Elektrolyten, wie etwa KCl, in Rechnung zu ziehen, wiewohl es nicht wahrscheinlich

ist, daß hier nur einerlei Art von Kolloidionen in der Lösung vorhanden ist.

Die Grundlage für alle theoretischen Ableitungen von Zsigmondy bildet die Leitfähigkeit der Mizelle K_m , welche als Differenz der Solleitfähigkeit K_s und der Leitfähigkeit der über der absetzenden Suspension befindlichen³⁾ Flüssigkeit (Intermizellarflüssigkeit) K_i gewonnen wird.

Leider lassen sich gegen die von Varga mitgeteilten Werte so schwere Bedenken erheben, daß uns dieselben als überhaupt nicht verwertbar erscheinen.

Wir setzen zunächst des Autors wichtigste Tabelle II, soweit sie K_m -Werte wiedergibt hierher:

Tabelle II.

$t = 25^\circ \text{C.}$ $\text{SnO}_2 = 0,547 \text{ Proz.}$

$\frac{1}{2} \text{SnO}_2 : \text{KOH}$	$K_s \cdot 10^6$	$K_i \cdot 10^6$	$K_m \cdot 10^6$	H+	Wanderungsgeschwindigkeit cm/sec.
SnO ₂ rein	4,97	3,76	1,23	ca. $10^{-4} - 10^{-5}$	—
7250 : 1	3,92 (?)	3,73 (?)	0,19 (?)	$10^{-4} - 10^{-5}$	17,3 · 10 ⁻⁵
725 : 1	6,06	5,5 (?)	0,56 (?)	$10^{-4} - 10^{-5}$	—
604 : 1	6,78	4,07	2,71	$10^{-4} - 10^{-5}$	19,5 · 10 ⁻⁵
490 : 1	6,98	4,83	2,15	10^{-5}	—
362 : 1	8,58	7,41	1,17	10^{-5}	—
125 : 1	13,0	11,1	1,91	10^{-5}	22 · 10 ⁻⁵

Vorerst zeigt es sich, daß die Leitfähigkeit der Suspensionen K_s und umsomehr der überstehenden Flüssigkeit K_i in den sechs ersten Werten hart an der Größenordnung der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers liegt. Diese betrug $1,8 \cdot 10^{-6}$ und stieg nach mehrtägigem Stehen auf $3,5 - 4 \cdot 10^{-6}$. Ein solches Stehenlassen war auch zum Absetzen der Suspension erforderlich. Damit rückt aber die Leitfähigkeit des Wassers fast ganz oder im besten Falle fast auf 50 Proz. an die Grundwerte der Messungen K_s heran. Die errechneten Werte K_m erreichen gar nur 50 Proz. und weniger der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers. Es erscheint uns unfaßbar, wie man unter solchen Verhältnissen brauchbare Grundlagen für irgendwelche Rückschlüsse erwarten kann.

Dazu kommt nun ein weiterer Fehler, der den mitgeteilten Messungen vollends jeden Boden entzieht. Varga hat mittelst der Indikator-methode und zur Kontrolle der Größenordnung auch einmal elektrometrisch die H-Ionen in seinen Zinnsäuresuspensionen bestimmt. Mit Rücksicht auf die strikten Angaben über den sauren Charakter seiner Sole (vgl. Tabelle IV), der ja auch erst auf Zusatz von relativ viel KOH umschlägt, möchten wir die angegebenen

H-Ionenkonzentrationen als entsprechende ansehen. Berechnet man nun die Leitfähigkeit, welche allein auf die freien H-Ionen entfallen muß, so kommt auf die ersten K_i -Werte der Tabelle II bereits eine Leitfähigkeit von im Mittel $16 \cdot 10^{-6}$, die also vier- und mehrmal größer ist als die von Varga für die Intermizellarflüssigkeit angegebenen Werte.

Ob dieser katastrophale Fehler durch Verwendung ungeglühter großer platinierter Elektroden entstanden ist, können wir nicht entscheiden.

Es zeigt sich aber auch, daß es nicht angeht, sich mit Schätzungen der H-Ionenkonzentration zu begnügen, sondern daß hier zu der physikalisch-chemischen Analyse zuverlässige H-Ionenmessungen erforderlich sind, wie wir sie an den schwieriger zu behandelnden elektropositiven Metalloxydsolen ausgeführt haben. Da die H-Ionen schon infolge ihrer hohen Wanderungsgeschwindigkeit rechnerisch bei der Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen stark ins Gewicht fallen und

³⁾ Die so gewonnene „Intermizellarflüssigkeit“ wird mit dem in einem anderen Falle benutzten Ultrafiltrat als gleichwertig angesehen, doch enthält die eine „Intermizellarflüssigkeit“ nicht absetzende Kolloidteilchen, die im zweiten Falle vom Filter zurückgehalten werden.

außerdem gerade in den für die K_m -bestimmung geeigneten absetzenden Suspensionen ihre Konzentration relativ hoch ist, so scheint es uns vor einer vollständigen Klärung ihrer Bedeutung für die Ladung der dispersen Teilchen auch einstweilen unstatthaft, die Rechnung für den Anteil der Zinnsäure an der Stromleitung lediglich auf den elektrischen Transport der zwei Ionen K und SnO_2 zu gründen, wie dies Zsigmondy tut.

Durch die aufgezeigte Wertlosigkeit der Grundmessungen in Varga's Arbeit, werden auch deren Folgerungen ihrer Unterlagen beraubt. Wir möchten deshalb nur noch in wenigen Punkten auf den sonstigen Inhalt der Arbeit eingehen. Das in Zsigmondy's Institut nachgewiesene Vorhandensein amikroskopischer Zinnsäureteilchen, die ja zweifellos mit steigendem Zusatz des Peptisationsmittels zunehmen und sicher einen wesentlichen Anteil an dem Leitfähigkeitsanstieg der Flüssigkeit über den absetzenden Suspensionen (K_i) haben, bringt es mit sich, daß ihr Vorhandensein die K_m -Werte verringert. Dagegen müssen sie sich in den Ueberführungsversuchen geltend machen, die auf analytischen Konzentrationsbestimmungen des ganzen Sols beruhen, ebenso werden sie in den als Wanderungsgeschwindigkeit bestimmten Mittelwerten zum Ausdruck kommen. Es ist also eine Untersuchung darüber notwendig,

mit welchen Fehlern die Resultate jeder einzelnen dieser Methoden in die Rechnung eingehen.

Die fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen erklären auch verschiedene auffallende Widersprüche in Varga's Arbeit.

So zeigt schon Tabelle I das bei Elektrolyten ganz anomale Verhalten, daß die äquivalente Leitfähigkeit mit der zunehmenden Konzentration der Zinnsäuresuspension ansteigt.

Wo dem Autor die Widersprüche bewußt werden, wie z. B. (S. 27), daß das zugesetzte KOH die Leitfähigkeit der Mizelle wenig beeinflusst, obgleich die Flocken eine größere Beweglichkeit besitzen, wird flugs eine Hypothese über die besondere Rolle der an der Oberfläche befindlichen Ionen beim Elektrizitätstransport gebaut, während doch Beweglichkeit und Leitfähigkeit (bei gleicher Teilchenzahl) dasselbe bedeuten.

Im übrigen enthält der Schlußteil der Arbeit lediglich spezialisierte hypothetische Betrachtungen, die in keinerlei zwingendem Zusammenhange mit den angestrebten tatsächlichen Befunden stehen und für die Frage einer Berechtigung der Adsorptionsauffassung der Ionenaufnahme durch Kolloide vom Typus der Metall-oxydsole und der Förderlichkeit eines besonderen Begriffes Mizelle und Intermizellarflüssigkeit überhaupt keinerlei Bedeutung besitzen.

Ueber kolloide Färbemittel im Mineralreich.

Von C. Doelter (Wien).

(Eingegangen am 13. Oktober 1919.)

In Kolloid-Zeitschrift 22, 98, hat F. Kirchhof die Ansicht geäußert, daß die Aenderung der Farben mancher Mineralien durch Radiumbestrahlung wahrscheinlich mit einer Aenderung des Dispersitätsgrades kolloider färbender Teilchen zusammenhänge. Dazu muß ich vor allem bemerken, daß ich diesen Gedanken bereits viel früher ausgesprochen habe, und besonders in dem kleinen Werke über die Farben der Mineralien¹⁾ in der Sammlung Vieweg näher darauf eingegangen bin. Der Verfasser bemerkt allerdings, daß er infolge seiner Behinderung durch Kriegsdienst die Literatur der letzten Jahre nicht kenne.

Ich will nun auf diesen Gegenstand nochmals, und zwar etwas näher eingehen.

Es handelt sich dabei nur um solche Mineralien, welche durch ein Pigment gefärbt sind,

also nicht um solche, welche eigene Färbung zeigen. Ferner zerfallen die „allochromatischen oder fremdfarbigten“ Mineralien in zwei Abteilungen. Die einen weisen eine stabile Farbe auf, welche durch Bestrahlungen nur wenig oder gar nicht beeinflusst werden; solche Stoffe zeigen auch durch Temperaturveränderungen keine dauernde, sondern nur eine vorübergehende Aenderung, welche, wenn die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist, wieder aufgehoben wird, wie z. B. der Rubin, welcher bei starker Erhitzung grün wird, bei Abkühlung wieder rot wird. Nur bei Erhitzung in reduzierenden bzw. oxydierenden Gasen kann es auch vorkommen, daß eine chemische Veränderung eintritt, welche dann die Farbe bleibend ändert. Solche Versuche sind außer von mir auch von K. Simon²⁾ ausgeführt worden.

¹⁾ Braunschweig 1915.

²⁾ N. J. Miner, usw., Bull. 26 (1908).

Es gibt ferner auch eine zweite Klasse von Mineralien, deren Färbemittel nur geringe Stabilität hat, da es durch Bestrahlungen, durch Temperaturveränderung stark beeinflusst wird. Das sind eben solche Mineralien, welche kolloide Färbemittel aufweisen, deren Energieinhalt ein größerer ist, als bei der ersten Klasse von Mineralien.

Die Mineralien mit stabiler Färbung sind solche, welche ihr Pigment durch isomorphe Beimengung erhielten, oder allgemeiner ausgedrückt als feste Lösung; bei solchen ist also das Färbemittel schon bei der Bildung der betreffenden Kristalle vorhanden gewesen, daher solche Färbungen als primäre bezeichnet werden können, im Gegensatz zu den Pigmenten der zweiten Art von Mineralien, welche wir als labile Färbungen bezeichneten. In diesen ist die Farbe erst nach der Entstehung des Minerals entstanden, namentlich durch Strahlungen, daher man solche Färbungen als sekundäre bezeichnen kann. Verblieben noch solche Färbungen, welche durch organische Beimengungen entstanden sind. So konnte P. Gaubert³⁾ Bleinitratkristalle durch Zusatz winziger Mengen von Methylenblau färben, wobei der Zusatz zu 1 g Bleisalz nur $\frac{1}{7500}$ g betrug. Das wäre also auch eine primäre Färbung, wobei aber anzunehmen ist, daß eine Adsorption vorliegt, nicht feste Lösung. Diese Art der Färbung ist also zwar eine primäre, aber keine stabile, da ja bei Temperaturerhöhung die Farbe zerstört wird. Früher nahm man an, daß viele Mineralien, wie z. B. die Korunde, Steinsalz, Quarze durch organische Pigmente gefärbt seien, was aber nicht richtig ist, da die durch Temperaturerhöhung zum Verschwinden gebrachte Farbe durch Bestrahlung wieder zum Vorschein kommt. Selbst Mineralien, wie Rauchquarz, welche tatsächlich nachgewiesenermaßen organische Substanz enthalten, sind nicht durch diese gefärbt, sondern durch Radiumstrahlen. Die Pigmente, welche labiler, kolloider Natur sind, und mit welchen wir uns hier beschäftigen wollen, sind Beimengungen, von welchen man annimmt, daß sie intermolekulare sind, während man bei den stabilen durch feste Lösung vorhandenen Beimengungen annimmt, daß sie bereits im Kristallmolekül vorhanden sind, oder (falls die neueren Anschauungen richtig waren, daß solche Kristallmoleküle nicht existieren, was aber keineswegs als sicher gelten kann), jedenfalls in innigerer Bindung⁴⁾.

Die kolloiden Pigmente sind also jedenfalls als Beimengungen zu denken.

Es liegt also derselbe Fall vor, wie bei den Luminiszenzerscheinungen, welche bekanntlich, wie P. Lenard nachwies, nur durch Beimengungen zu den reinen Verbindungen ermöglicht werden. Wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht, muß man annehmen, daß bei Mineralien verschiedener chemischer Natur nicht etwa dieselben Beimengungen vorhanden sind, sondern die Beimengungen stehen in einer nahen chemischen Beziehung zu dem Stoff des beherbergenden Minerals, des „Wirts“. Namentlich gibt es auch genetische Beziehungen; die kleinen Beimengungen, die ja in so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie nicht durch Analyse nachweisbar sind, waren vielleicht schon bei der Entstehung in der Mutterlauge vorhanden, oder aber, und ich halte dies in manchen Fällen für wahrscheinlich, sie können auch durch Radiumstrahlung entstanden sein, wohl durch Elektrolyse, wie bei der Bildung kolloider Metalle (Metallnebel). Jedenfalls ist es nicht richtig, daß diese Pigmente bei allen derartigen Färbungen dieselben seien, wie man früher annahm, als man alle derartigen Farben als durch Mangan oder seltene Erden usw. verursacht annahm. Dagegen möchte ich es wahrscheinlich machen, daß verschiedene Farben bei einer Mineralgattung, so beispielsweise bei den verschiedenen Quarzabarten durch ein und dasselbe Färbemittel verursacht sind. Dies ist bei Flußspat, dann den Korundvarietäten und in vielen anderen ähnlichen Fällen zutreffend. Man hat die Verfassungen durch Radiumstrahlen dadurch gekennzeichnet, daß man sagte, es werden Elektronen frei. Dies ist aber keine Erklärung, und selbst, wenn dies richtig ist, würde die Farbenveränderung dadurch nicht aufgeklärt.

Hier müssen die Arbeiten der Physiker herangezogen werden. Die optischen Erscheinungen in kolloiden Lösungen sind ein Spezialfall der Phänomene in sogenannten trüben Medien, welche stets auftreten, wenn ein Lichtstrahl ein durchsichtiges Medium durchheilt, in dem Partikel von abweichenden Brechungssexponenten eingebettet sind, deren Dimensionen von der Größenordnung des Lichtes sind.

Man hat sich diesen Vorgang etwa folgendermaßen vorzustellen: Eine Lichtwelle, die das homogene Medium durchheilt, trifft auf ein Hindernis, auf das eingelagerte Partikel. Dieses Partikel bildet ein Störungszentrum, welches das Licht aus seiner ursprünglichen Richtung ab-

³⁾ P. Gaubert, Bull. Soc. Min. franç. 23 (1900).

⁴⁾ Vgl. darüber J. Stark, Journ. f. Radioaktivität usw. 12, 279 (1915).

beugt und nach allen Seiten diffus zerstreut. Aufgabe der Theorie ist es nun, aus dem einfallenden Strahle bestimmter vorgegebener Farbe, Intensität und Schwingungsrichtung, welche also physikalisch definiert sein müssen, die Intensität des in bestimmte Richtung abgelenkten Strahles zu berechnen.

Eine solche Beugung ist meist selektiv. Es werden nämlich einfallende Lichtstrahlen verschiedener Farbe an einem und demselben Partikel verschieden stark abgelenkt. Fällt z. B. ein Strahl grünen Lichtes bestimmter Intensität auf ein Teilchen bestimmter Größe, so fragt es sich, welcher Prozentsatz dieser Intensität in jede Richtung seitlich ausgestrahlt wird. Betrachten wir z. B. vorzugsweise jene Richtung, die senkrecht zur Richtung der beleuchtenden Strahlen liegt, welcher Richtung wir deshalb eine Sonderstellung einräumen wollen, weil es in dieser ermöglicht ist, nur das vom Hindernis zerstreute Licht unter Ausschluß jeden direkten Lichtes zu beobachten, so kann man im allgemeinen sagen, daß ein kleines Hindernis alle Wellen, die gegen seine Dimensionen groß sind, ungehindert vorbei lassen wird. Für solche Wellen bildet also das Körperchen kein Hindernis. Wenn die Wellenlänge der beleuchteten Strahlen jedoch von der Größenordnung des zerstreuernden Körperchens ist, dann werden die Strahlen selektiv seitlich zerstreut, und ebenso werden alle Wellen, die kleiner sind als das Körperchen, Zerstreuer erfahren.

Ueber diesen Gegenstand wäre in den Arbeiten von G. Mie und F. Ehrenhaft nachzusehen. Die Berechnungen des letzteren Forschers und seiner Schüler ergeben, daß bei verschiedenen Radien der als Kügelchen gedachten Körper, die Kurve, welche die Intensität des senkrecht abgelenkten Lichtes, bezogen auf die Intensität des einfallenden Lichtes als Einheit, als Funktion des Kugelradius darstellt, ein oder mehrere Maxima aufweist. Fällt also ein homogener Lichtstrahl auf eine Anzahl Kugeln kontinuierlich verschiedener Größe, so wird bei einer Kugel bestimmter Größe ein maximaler Bruchteil des einfallenden Lichtes senkrecht abgelenkt. Kleinere und größere Kugeln reflektieren in der gleichen Richtung weniger Licht dieser Farbe. Die Vorstellung, daß diejenige Kugel, deren Eigenton dem Ton der einfallenden Welle am nächsten liegt, auf diese am besten resoniert, trifft also zu und man war daher berechtigt, das selektive Farbenphänomen optische Resonanz zu nennen. So entnahm man, daß aus den Kurven optischer

Resonanz submikroskopischer Silberkügelchen ein Kügelchen vom Radius $4 \cdot 10^{-6}$ durch Licht von der Wellenlänge 400 (blau) $\mu\mu$ mehr als alle anderen zum Mitschwingen angeregt wird, während eine Lichtwelle der Wellenlänge 650 (orange) nur mehr einen schwachen Einfluß ausübt. Diese Kurven zeigen, daß das Resonanzmaximum der Kügelchen mit zunehmendem Radius zu längeren Wellen fortschreitet.

Bei submikroskopischen Schwefelkügelchen werden diese Kurven besonders interessant, da aus ihnen folgt, daß mitunter auch mehrere verschiedene große Kügelchen auf eine und dieselbe Welle besonders stark resonierten. Die Resonanzkurven des Schwefels haben mehrere Maxima. Um nunmehr den Aufschluß über die zu erwartende Farbe eines submikroskopischen Einzelteilchens zu erhalten, gewinnt man aus einer Schar von Kurven für ein bestimmtes Material die Ausstrahlungskurven für jede Teilchengröße. Schwefel hat in dieser Hinsicht für die Mineralien eine besondere Wichtigkeit, denn es ist wahrscheinlich, daß manche Mineralien durch Schwefel gefärbt sind. Es können aber nach diesen Ausführungen durch Schwefelbeimengung sehr verschiedene Farben entstehen. (Siehe unten.)

Es ist auch von Wichtigkeit, festzustellen, in welchem Sinne der Spektralfarben die Veränderung bei der Radiumbestrahlung verläuft, auf was bis jetzt wenig geachtet wurde. Man kann aus dem vorliegenden Material schließen, daß die Veränderung nicht immer im selben Sinne verläuft und daß zwei Arten von Mineralien in dieser Hinsicht zu unterscheiden sind. Bei den meisten Mineralien ändert sich die Farbe von violett (blau) zu gelb und rot. Hierher gehören: Steinsalz, Topas, Borazit, Zinkblende, (weiß \rightarrow gelb), Kieselzink, Spateisen, Ilsemanit ($\text{M O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Endlich gehört hierher der Saphir. In mehreren Fällen verläuft die Aenderung in demselben Sinne, läßt sich aber nur zwischen weiß \rightarrow gelb oder weiß \rightarrow braun beobachten, so bei einzelnen Diamanten; die Quarzvarietäten, Hyazinth, Rosenquarz und Amethyst werden mehr bräunlich. Hierher gehört auch der Kunzit, welcher entfärbt grün wird bei der Bestrahlung.

Im umgekehrten Sinne verfärbt sich Flußspat, welcher als Sättigungsfarbe violett hat. Ferner Aquamarin, Coelestin, amorphes Strontiumsulfat, Baryt, Anglesit, ebenso Hauyn, Apatit und einzelne Kalkspate.

Beider Verfärbung durch Temperatursteigerung tritt immer als Endprodukt weiß auf, manche

Amethyste werden gelblich. Man müßte sich das „Weißwerden“ bei den Mineralien infolge von Erhitzung so vorstellen, daß hier große Agglomerationen stattfinden. Die Mineralien, welche die Reihenfolge rot—violett zeigen, sind besonders solche, welche Schwefel als Pigment enthalten. Die Färbung durch Schwefel dürfte eine nicht seltene sein. Bei Prof. Ehrenhaft wurden von Irene Parankiewicz aus einer Schar von Kurven optischer Resonanz für Schwefel die Ausstrahlungskurven für jede Teilchengröße berechnet. Schwefelkugeln vom Radius $8-9 \cdot 10^{-6}$ cm geben blauviolett Licht, vom Radius $9-11$ blaues, vom Radius $11-12$ grünes, von $13-15$ gelbes, von $15-18$ orange, darüber erscheint die Farbe des Schwefels selbst. Man versteht also, daß bei derartigen Färbungen, wie z. B. bei Ultramarin, verschiedene Farben auftreten können. Dies tritt aber auch bei Färbungen durch Metalle, wie Al, Li, Na ein.

Wir wollen uns nun mit der chemischen Natur der Pigmente bei verschiedenen Mineralien beschäftigen. Groß sind die Resultate in dieser Hinsicht nicht, und wir haben es vielfach nur mit Vermutungen zu tun.

Wie erwähnt, dürfte bei manchen Mineralien der Schwefel als Pigment anzunehmen sein. Dies mag wohl bei Ultramarin⁵⁾ bei künstlichem, als auch bei den natürlichen (Lasurstein, Haun, Sodalith) der Fall sein. Die verschiedenen Farben, violett, grün, blau würden durch die verschiedenen Radien der Schwefelkugeln, also durch den Dispersitätsgrad des kolloiden Pigments zu erklären sein. Das weiße künstliche und natürliche Ultramarin wäre solches, bei welchem die Teilchengröße sehr groß ist.

Bei Flußspat, welcher durch Radiumstrahlen sich ändert, ist kaum Schwefel anzunehmen, obgleich auch derartige Beimengungen bei diesem pneumatolytischen Mineral ganz gut möglich wäre. Die Reihenfolge geht von gelb durch grün, blau zum violett. Wir hätten hier eine umgekehrte Reihenfolge im Dispersitätsgrad, wie beim Schwefel, daher liegt wohl ein anderes Pigment vor. Ob es Kalzium ist oder freies Fluor sei dahingestellt. Freies Fluor ist neulich im schönen Wölsendorfer Flußspat von E. H e n r i c h nachgewiesen worden.

Bei Steinsalz hatte Siedentopf Natrium vermutet. Es sprechen aber, so naheliegend diese Annahme ist, manche Gründe dagegen, so die von mir durchgeführten Erhitzungsversuche; ferner der Umstand, daß, wenn man

farbloses Steinsalz bestrahlt, oder blaues, welches durch Erhitzen farblos wurde, keine blaue Farbe neuerlich hervortritt, sondern man beobachtet bei allmählicher Bestrahlung zuerst gelb, dann orange und schließlich braungelb bis dunkelbraun. Unmöglich wäre es nicht, daß Schwefel, welcher ja bei dem aus Meerwasser entstandenen Steinsalz sicher in minimalsten Mengen vorhanden ist, auch bei Steinsalz färbend wirkt.

Bei den Quarzvarietäten haben wir sicher ein einziges Färbemittel, das Endresultat der Bestrahlung ist auch hier braun, sogar bei Amethyst, welcher eine braune Farbe annimmt. Ob hier das durch A. Warburg und Tegetmeyer nachgewiesene Natriumsilikat (vielleicht auch Lithiumsilikat) durch Radium dissoziiert wird, ist nicht entscheidbar, aber naheliegend.

Bei den Korunden, bei welchen wieder als Endfarbe braungelb erscheint, ebenso bei Topas, kann man an die Dissoziation von Aluminiumsilikat denken; jedenfalls hat man es auch bei den verschiedenen Varietäten mit Pigment von verschiedenem Dispersitätsgrad zu tun. Ausgenommen ist, wie schon eingangs erwähnt, der Rubin, welcher ein in fester Lösung befindliches stabiles primäres Pigment enthält und daher nicht hierher gehört. Bei Hyazinth, dessen Sättigungsfarbe bei Radiumbestrahlung mit der natürlichen Färbung zusammenfällt, hätte man es bei den allerdings nicht sehr verschiedenen Farbennuancen jedenfalls mit ein und demselben Pigment zu tun. Leider wissen wir über dieses Färbemittel nichts bestimmtes. Vielleicht handelt es sich auch um Natriumsilikat, wie bei Quarz; die Farben sind ja ähnliche. R. Strutt⁶⁾ vermutet, daß der Hyazinth durch eine fein verteilte Substanz gefärbt ist, welche radioaktiv wäre, und daß die Verfärbungsursache also im Mineral selbst liegt. Zirkon selbst ist aber nur wenig radioaktiv. Die Färbung kann durch Radiumstrahlen hervorgebracht sein, welche von außen eindringt, denn es scheinen eher β - und γ -Strahlen zu sein, welche die Verfärbung erzeugen, als α -Strahlen, denen R. Strutt die Verfärbung zuschreibt.

Eine der schönsten Verfärbungen durch Radiumstrahlen ist jene des Kunzits, welcher nichts anderes ist, als eine rosa bis lila gefärbte Varietät des Spodumens; ein chemischer Unterschied ergibt sich für Spodumen (grün) und Kunzit nur in dem Vorhandensein von kleinen Mengen von Mangan und Zink. Dem Zink ist vielleicht die Luminiszenz zuzuschreiben. Ich

⁵⁾ Siehe C. Doelter, SB. d. Wiener Akad. 124 [I], 37 (1915).

⁶⁾ R. Strutt, Proc. Roy. Soc. 89 [A], 405 (1914).

vermute, daß bei Spodumen vielleicht dasselbe Pigment, nur in verschiedener Teilchengröße, vorliegt. Nur ist grüner Spodumen nicht verfärbbar, während bei Kunzit ein reversibler Verfärbungsvorgang vorliegt: nämlich Grünfärbung durch Radiumstrahlen, Rosafärbung durch ultraviolette Strahlen.

Im Ganzen genommen sind wir noch weit entfernt davon, über die chemische Natur der Pigmente etwas bestimmtes aussagen zu können; immerhin ist es aber ein Fortschritt, daß wir erkannt haben, daß ein und dasselbe Färbemittel bei verschiedenem Dispersitätsgrad verschiedene Farben erzeugt.

Nachtrag. Bei Versuchen mit Flußspat, welche ich gegenwärtig ausführe, zeigte sich, daß Flußspate verschiedener Fundorte in bezug auf die zur Verfärbung nötige Zeit sich sehr verschieden verhalten. Ein englischer Flußspat färbte sich innerhalb weniger Stunden blau, während die übrigen noch keine Veränderung zeigten.

Es dürfte sich hier wohl nur um verschiedenen Gehalt an färbendem Pigment, oder aber auch um verschiedene Teilchengröße desselben handeln, da wir oben bei Schwefel z. B. gesehen haben, daß diese Teilchengröße für die Farbe bestimmend ist.

Milieu und Arzneiwirkung.

Von W. Löffler und K. Spiro.

(Eingegangen am 20. November 1919.)

(Aus dem Laboratorium der med. Universitätsklinik in Basel.)

I.

In dem uns eben zugegangenen Septemberheft der „Kolloid-Zeitschrift“ findet sich ein interessanter Beitrag von H. Kunz-Krause zur biologischen Arzneimittelpfung, in dem der Verfasser zeigt, daß, nach der mydratischen Wirkung gemessen, der Gehalt eines Belladonnaextraktes sich auf 0,166562 v. H. berechnet, während die gewichtsanalytische Bestimmung einen Gehalt von im Mittel 1,47 v. H. Atropin ergab. Kunz-Krause führt die Minderwirkung des galenischen Präparates darauf zurück, daß in diesem kolloide Begleitstoffe vorhanden sind, welche eine Art von „pharmakologischer Schutzwirkung“ ausüben sollen.

So wichtig und lehrreich die Beobachtungen von Kunz-Krause sind, so gestatten sie doch unseres Erachtens nicht mit Sicherheit die einfache von ihm gegebene Deutung, denn wir sind über die im Belladonnaextrakt vorhandenen Kolloide viel zu wenig unterrichtet, um sie nur nach ihrem physikalischen Verhalten in Rechnung zu stellen. Gerade je tiefer die pharmakologische Prüfung in das Studium derartiger Gemische eindringt, um so mehr drängt sich die Frage auf, ob in ihnen neben den hauptsächlich wirkenden Stoffen nicht noch andere vorhanden sind, und zwar solche, die entweder begünstigen oder hemmen oder je nach der Konzentration das eine oder andere tun.

Bei der Kompliziertheit dieser Verhältnisse scheint es uns, daß man besser als auf analytischem vielleicht auf synthetischem Wege die Frage beantworten kann, ob vorhandene Kolloide einfach durch die Massenwirkung ihrer Adsorption imstande sind, die Wirkung von Kristalloiden

zu beeinflussen. Wir sind daher bei unseren Versuchen den umgekehrten Weg gegangen wie Kunz-Krause und möchten aus unseren Versuchen, die an anderer Stelle in extenso mit Kurven und Protokollen veröffentlicht werden sollen, kurz die wesentlichsten Resultate anführen.

Für solche Versuche benützt man am besten Substanzen, die in minimaler Quantität wirken, da ja bekanntlich die Adsorption in verdünnten Lösungen relativ stärker ist, als in konzentrierten.

Als Stoffe von gut dosierbarer Giftwirkung haben wir daher das Histamin und das Adrenalin ausgewählt, speziell bezüglich ihrer Wirkung auf den überlebenden Dünndarm des Meerschweinchens, wüßte W. Löffler in Gemeinschaft mit Guggenheim berichtet hat¹⁾.

Wir haben uns zunächst überzeugen können, daß die genau dosierte Wirkung des Histamins durch Zusatz von Gelatine gehemmt wird, haben also bezüglich des Grundphänomens dieselben Erfahrungen gemacht wie Kunz-Krause. Wir haben dieses Resultat dann auch insofern weiter bestätigen können, als wir zeigen konnten, daß die hemmende Wirkung der Gelatine mit deren Konzentration deutlich zunimmt. Umgekehrt kann man die hemmende Wirkung der Gelatine zurückdrängen durch relativ sehr große Dosen Histamin. Nun liegt der Einwand nahe, daß es einfach die Zunahme der Viskosität ist, welche die gleichmäßige Diffusion des Histamins in der Flüssigkeit hemmt und seine Berührung mit der Darmwand hindert.

¹⁾ Guggenheim und Löffler, Biochem. Zeitschr. 72, 303.

Dem ist jedoch entgegen zu halten, daß die Flüssigkeit fortwährend in lebhafter Rührung ist, da ständig durch die Flüssigkeit Sauerstoffblasen durchperlen. Wir haben nun zur Erledigung dieses Einwandes auch andere Kolloide herangezogen, wie Gummiarabicum und Tragant und speziell bei letzterem Stoff noch mit Lösungen eine Hemmung erzielt, deren Viskosität ganz erheblich niedriger war als die der Gelatine.

Nun könnte man immer noch den Einwand machen, daß in allen diesen Kolloidlösungen, deren Zusammensetzung ja auch nicht absolut bekannt ist, irgend ein Stoff vorhanden ist, der an sich auf die Dünndarmmuskulatur des Meerschweinchens spezifisch hemmend wirkte, d. h. die Wirkung der tonussteigernden Substanzen hindert. Wir haben deswegen diese Versuche auch auf einen Stoff ausgedehnt, der umgekehrt wie das Histamin wirkt, das Adrenalin. Wenn auch die Ausschläge, die wir durch Zusatz von Kolloid bekamen, nicht so scharf ausgesprochen waren wie beim Histamin, so sahen wir doch auch hier durch die oben genannten Kolloide eine deutliche Hemmung, und zwar ebenfalls mit derselben Gesetzmäßigkeit, daß Steigerung der Kolloidmenge auch Steigerung der Hemmung bewirkte.

II.

Bei der allgemeinen Auswertung dieser praktisch wichtigen kolloidchemischen Erfahrung muß man jedoch sehr vorsichtig sein, namentlich, wenn es sich um biologische Kolloide handelt, das zeigen unsere Versuche mit Serum. Wir benutzten eine bei 52° inaktivierte Ascitesflüssigkeit. Hier sahen wir eine

deutliche Förderung der Wirkung, und zwar merkwürdigerweise sowohl der Histaminwirkung, wie auch der zu ihr gegensätzlichen Adrenalinwirkung. Daß damit zwei entgegengesetzte Wirkungen gefördert werden, erscheint nicht überraschend, da ähnliche Erfahrungen schon in großer Zahl vorliegen, ist doch z. B. im Serum sowohl ein Lab wie ein Antilab vorhanden. A priori liegt auch die Annahme nahe, daß das Serum den Darm besser ernährt als die Ringer'sche Flüssigkeit. Doch wagen wir nicht, das als sicher anzunehmen, weil Versuche mit Milch ein ganz entgegengesetztes Resultat ergaben. Milch reizt einerseits den Darm und hemmt andererseits die Wirkung von Histamin außerordentlich stark, ohne doch den Darm dauernd zu schädigen. Auch kann man durch große Dosen Histamin selbst in Milchlösung Wirkung erzielen. Durch Enteiweißung kann man die hemmende Wirkung zum großen Teil beseitigen, während Dialyseversuche wechselnde Resultate gaben. Die Annahme einer spezifisch hemmenden Wirkung durch die Milch scheint uns daher nicht von der Hand gewiesen werden zu können und es liegt am nächsten anzunehmen, daß die hemmende Wirkung der Milch nicht nur auf einer Alteration des Darmes beruht, sondern auch dem Histamin gegenüber zur Geltung kommt. So vorsichtig man bei der Deutung dieser Beobachtung zu sein hat, da es sich um Flüssigkeiten von sehr komplizierter Zusammensetzung handelt, so lehren doch diese Versuche jedenfalls aufs Neue, wie zurückhaltend man sein muß, Erfahrungen, die nur mit komplizierten biologischen Substraten nicht genau bekannter Zusammensetzung erzielt sind, rein physikalisch-chemisch zu deuten.

Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensoide.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

I. Einleitung.

1. Bekanntlich wurden von H. Schulze in den Jahren 1882—86 die ersten systematischen Untersuchungen über die Elektrolytkoagulation suspensoider Kolloide angestellt. Eins der wichtigsten Resultate dieser als klassisch zu bezeichnenden Arbeiten war die Erkenntnis des großen Einflusses der Wertigkeit des fällenden Kations. Mehrwertige Ionen innerhalb z. B. der Leichtmetallsalze fällten nicht nur wesentlich stärker, d. h. in kleineren Konzentrationen als einwertige, sondern schon H. Schulze wies

darauf hin, daß die Steigerung der Fällungskraft nicht etwa proportional der Wertigkeit, sondern ganz erheblich schneller verläuft.

Nicht nur durch seinen unmittelbaren Nachfolger E. Prost, S. E. Linder und H. Picton, W. B. Hardy, sondern auch durch die neueren Untersuchungen z. B. H. Freundlich's und seiner Schüler ist diese Tatsache wiederholt experimentell bestätigt worden. Als Voraussetzung für das Zutreffen dieser „Schulze'schen Regel“ gilt allerdings, daß die zum Vergleich herangezogenen Elektrolyte nicht aus verschiede-

denen Klassen ausgewählt werden dürfen, sondern, wie H. Freundlich es ausdrückt, „ähnlichen Charakters“ sein müssen. Man kann z. B. nicht ohne weiteres Säuren, Schwermetall- und Leichtmetallsalze miteinander vergleichen. Wohl aber gilt die Regel z. B. innerhalb der Klasse von Leichtmetallsalzen.

2. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, der Schulze'schen Regel einerseits eine theoretische Grundlage, andererseits eine schärfere quantitative Fassung zu geben. Im Jahre 1899 hat zuerst W. C. D. Whetham¹⁾ mit Hilfe kinetischer Vorstellungen und mit Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eine Theorie dieses Wertigkeitseinflusses aufgestellt. Sodann hat 1912 T. B. Robertson²⁾ unter der Voraussetzung, daß zwischen Kolloid und Elektrolyt bei der Flockung eine chemische Reaktion eintritt, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ebenfalls eine Ableitung der Regel gegeben. Beide Theorien führen zu derselben quantitativen Beziehung:

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = 1 : x : x^2 \dots \quad (1)$$

worin c_1 , c_2 und c_3 die äquimolaren Fällungskonzentrationen ein-, zwei- und dreiwertiger Elektrolyte sind, während x eine Zahl darstellt, die z. B. bei Sulfidsolen etwa zwischen 20 und 40 liegt.

Im Zusammenhang mit seiner „Adsorptionstheorie“ der Elektrolytfällung hat sodann H. Freundlich³⁾ (seit 1907) für den Einfluß der Wertigkeit eine Erklärung gegeben. Zu Grunde liegen dieser Theorie insbesondere folgende Ueberlegungen und Annahmen.

a) Die fällenden Elektrolyte werden von der dispersen Phase des Kolloids adsorbiert gemäß der „normalen“ Adsorptionsfunktion, wie sie z. B. für die Adsorption an Kohle gilt.

¹⁾ W. C. D. Whetham, Phil. Mag. [5] 48, 474 (1899); W. B. Hardy, Amer. Journ. Physic. Chem. 4, 235 (1900).

²⁾ T. B. Robertson, Physik. Chem. der Proteine (Dresden 1912), S. 94.

³⁾ H. Freundlich (u. Mitarbeiter), Koll.-Zeitschr. 1, 326 (1907); Kapillarchemie (Leipzig 1909), S. 350; Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 (1910); 79, 407 (1912); 80, 564 (1912); 83, 91 (1913); 85, 641 (1913); 86, 458 (1914); Kolloidchem. Beih. 7, 172 (1915); 8, 108 (1916) usw. Die zu Grunde gelegten Anschauungen haben zum Teil im Laufe der Zeit einige Variationen erhalten. Der Verfasser hofft mit obiger Zusammenfassung, dem Ergebnis eingehenden Studiums der nicht immer leicht verständlichen Arbeiten H. Freundlich's, den letzten Anschauungen dieses Forschers möglichst genau entsprochen zu haben. Die letzte eigene Zusammenfassung ist wohl die in der Arbeit mit J. Gann gegebene: Kolloidchem. Beih. 8, 126 (1916). Vergleiche auch die Fußnote am Schluß der Arbeit (vor der Zusammenfassung).

b) Die bei der Flockung adsorbierten Elektrolyte bewirken eine Neutralisation bzw. eine gleich starke Entladung der Kolloidteilchen. Infolgedessen müssen die dabei adsorbierten Elektrolytmengen einander äquivalent sein, d. h. bei verschiedenwertigen Ionen sich verhalten wie $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ usw.

c) Trotz verschiedener Wertigkeit werden die fällenden Elektrolyte („ähnlichen Charakters“ z. B. die Leichtmetallsalze) aus äquimolaren Lösungen von einem gegebenen Kolloid „gleich stark“ adsorbiert. Es sollen also praktisch die Adsorptionskurven z. B. aller Leichtmetallsalze aufeinander fallen, gleichgültig, ob es sich um ein- oder mehrwertige Ionen handelt. Quantitativ gesprochen: Die Werte der Zahlenkonstanten der bekannten Exponenten-Funktion sollen in erster Annäherung für alle Elektrolyte (innerhalb der betrachteten Gruppe) annähernd gleich sein. Es gilt m. a. W. für alle fällenden Elektrolyte („ähnlichen Charakters“) die gleiche Formel

$$\frac{x}{m} = \alpha \left(\gamma - \frac{x}{m} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

worin $\frac{x}{m}$ die von der Einheitsmenge der dispersen Phase adsorbierte Salz- bzw. Ionenmenge, γ die Fällungskonzentration, α und $\frac{1}{n}$ Zahlenkonstanten sind, deren Wert unabhängig von der Wertigkeit des fällenden Ions ist.

d) Die großen Verschiedenheiten in den Fällungswerten verschiedenwertiger Elektrolyte erklären sich gemäß Punkt c daraus, daß äquivalenten adsorbierten Ionenmengen bei Adsorption verschiedenwertiger Ionen weit auseinander liegende äquimolare Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen. Wenn die

adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ bei einem zweiwertigen

Ion nach Punkt b nur halb so groß ist als bei einem einwertigen Ion, so verhalten sich nicht etwa auch die Gleichgewichtskonzentrationen

$\left(\gamma - \frac{x}{m} \right)$ ebenfalls wie $\frac{1}{2}$ zu 1. Vielmehr ist die Gleichgewichtskonzentration beim zweiwertigen Ion viel kleiner als nur $\frac{1}{2}$ der Fällungskonzentration des einwertigen Ions, nämlich $\frac{1}{2^n}$ ⁴⁾, z. B. nur ein $\frac{1}{16}$ usw. Bei einem mehrwertigen Ion genügen also absolut wie relativ kleinere Konzentrationen zur Fällung, entsprechend dem bekannten Verlauf der Adsorptionskurve, bei dem aus verdünnteren Lö-

⁴⁾ Siehe hierzu weiter unten Abschn. III.

sungen relativ mehr adsorbiert wird als aus konzentrierteren.

e) Einen strengen quantitativen Vergleich der Fällungswerte verschiedenwertiger Elektrolyte könnte man dieser Theorie entsprechend nur dann ziehen, wenn die adsorbierten Mengen

$\left(\frac{x}{m}\right)$ selbst bekannt wären. Die experimentelle Bestimmung ist nun vielfach mit großen Schwierigkeiten verbunden, da es sich häufig um sehr kleine Stoffmengen handelt. „In den meisten Fällen kann man einfach das γ statt des $(\gamma-x)$

zum Vergleich benutzen, da das $\frac{x}{m}$ als klein neben dem γ vernachlässigt werden kann“⁵⁾. Statt der Gleichgewichtskonzentration nach stattgehabter Adsorption kann man also demnach auch die direkt gemessene Fällungskonzentration zur Prüfung anwenden, so daß man die einfachere Gleichung erhält:

$$\frac{x}{m} = k \cdot \gamma^{\frac{1}{n}}. \quad (2a)$$

Von weiteren Konsequenzen der Freundlich'schen Theorie seien noch genannt:

f) Punkt b zusammen mit c „bedingt natürlich auch, daß gleichwertige - - Ionen in äquimolaren Mengen gleich stark fällen“⁶⁾.

g) Da letzteres nicht immer der Fall ist, so muß eine spezifische Adsorption der fällenden Ionen angenommen werden, derart, daß stärker fällende Ionen auch stärker adsorbiert werden und umgekehrt. Neben, ja wie Herr Prof. Freundlich dem Verfasser brieflich mitteilte: über das Prinzip der Wertigkeit tritt das einer spezifischen Adsorbierbarkeit, und H. Freundlich⁷⁾ betont noch besonders, daß „die Annahme einer verschiedenen starken Adsorption der untersuchen Kationen nicht etwa bloß hypothetisch ist“.

3. Eine Gleichung, welche wie die obige von Whetham-Robertson den Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Fällungswert unmittelbar angibt, findet sich nicht bei H. Freundlich. Wohl aber kann man ausgehend von seinen Annahmen und als rechnerische Konsequenz derselben eine solche explizite Beziehung zwischen Wertigkeit und Fällungswert folgendermaßen entwickeln:

Nach Punkt a bzw. e ist zunächst

⁵⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 392 (1910).

⁶⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 394 (1910).

⁷⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **86**, 463 (1914).

$$\frac{x}{m} = k_1 \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

worin c die Fällungskonzentration bedeutet. Sodann gilt aber auch nach Punkt b

$$\frac{x}{m} = k_2 \cdot \frac{1}{w},$$

wobei w die Wertigkeit ist. Aus beiden Gleichungen ergibt sich

$$\frac{1}{w} = k_3 \cdot c^{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

Da nun nach Punkt c die Konstanten k und n unabhängig von der Wertigkeit des Salzes, in der Tat für Elektrolyte „ähnlichen Charakters“ gleich sein sollen, kann man auch schreiben

$$\frac{1}{w_1} : \frac{1}{w_2} : \frac{1}{w_3} \dots = k (c_1^{\frac{1}{n}} : c_2^{\frac{1}{n}} : c_3^{\frac{1}{n}} \dots) \quad (4)$$

oder auch

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = k (w_1^n : w_2^n : w_3^n \dots)$$

oder schließlich

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = k (1^n : 2^n : 3^n \dots). \quad (5)$$

Wenn man, wie dies in der Whetham-Robertson'schen Formel geschehen ist, alle Fällungswerte auf denjenigen des einwertigen Ions bezieht, letzteren also gleich 1 setzt, erhält man als einfachste Beziehung

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = 1 : 2^n : 3^n \dots \quad (5a)$$

Für manche Zwecke, z. B. für eine allgemeinere graphische Prüfung, wie sie w. u. vorgenommen werden soll, erscheint endlich am bequemsten die Gleichung

$$\frac{1}{c} = k \cdot w^n. \quad (6)$$

II. Kritisches über die Theorien des Wertigkeitseinflusses bei der Elektrolytfällung.

4. Durchdenkt man die theoretischen Grundlagen der genannten drei Erklärungen der Schulze'schen Regel eingehender, so kann man nicht sagen, daß irgendeine derselben schon jetzt befriedigt, selbst wenn man zunächst von der Frage ganz absieht, wie weit Beobachtung und Rechnung miteinander übereinstimmen.

Gegen die Angemessenheit der theoretischen Grundlagen der Whetham'schen Formel hat sich u. a. schon H. Freundlich mehrfach gewendet⁸⁾. Zum mindesten haftet der Whetham'schen Theorie die große Unsicherheit an, die

⁸⁾ Siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 418 (1910); **85**, 658 (1913) usw.

für die Mehrzahl der Theorien charakteristisch ist, die nur für eine ganz spezielle Erscheinung Kinetik und Wahrscheinlichkeitsrechnung heranziehen. Ob die neueren allgemeineren kinetischen Betrachtungen von M. v. Smoluchowski über den Koagulationsvorgang der Whethamischen Theorie vielleicht eine breitere Grundlage geben können, wäre noch abzuwarten.

Gegenüber der Robertson'schen Theorie, der die Auffassung zu Grunde liegt, daß die Koagulation ein chemischer, dem Massenwirkungsgesetz unterworfenen Vorgang ist, lassen sich zunächst alle die Einwände wiederholen, die schon frühzeitig von verschiedenen Autoren, z. B. auch schon von H. Schulze erhoben worden sind: Der Mangel von stöchiometrischen Beziehungen zwischen Elektrolyt- und mitgerissener Kolloidmenge, die weitgehende Unabhängigkeit des Fällungsvermögens von der chemischen Verwandtschaft zwischen Kolloid und Koagulator (Silbersol wird von HNO_3 erst gefällt, dann aufgelöst, von verdünnter HCl gefällt, von konzentrierter in AgCl umgesetzt usw.), das Auftreten derselben Ionenreihen bei den chemisch verschiedenartigsten Kolloiden usw. Aber auch im Einzelnen ist z. B. durch die sorgfältigen Versuche von Sv. Odén⁹⁾ am kolloiden Schwefel, dessen Koagulationserscheinungen wegen ihrer weitgehenden Reversibilität in ganz besonderem Maße das Vorhandensein eines chemischen Gleichgewichts nahelegten, gezeigt worden, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes hier zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt. Der Verfasser vermag in der Robertson'schen Deduktion nur eine rein formale Analogisierung des Fällungsvorganges mit einem chemischen Gleichgewicht zu erblicken, um so mehr als dieser Autor zu einer Reihe von Annahmen bei der Ableitung gezwungen ist, die wenigstens dem Verfasser teilweise unverständlich sind.

So gelangt T. B. Robertson (loc. cit.) u. a. zu der Beziehung

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots \text{proport. } 1 : A : A^2 \dots$$

worin A die „aktive Masse des Kolloids“ ist. Letztere wird weiterhin definiert als seine „Molekularkonzentration multipliziert mit dem Dissoziationsgrade“. Zunächst vermag sich der Verfasser nicht recht vorzustellen, wie z. B. der Dissoziationsgrad eines Goldsols charakterisiert oder experimentell bestimmt werden soll. Ferner ist nicht ersichtlich, ob unter „Molekularkonzentration“ die übliche Gewichtskonzentration

oder die Avogadro'sche Teilchenkonzentration verstanden werden soll. Da in dem Buche sonst fast nur von ersterer die Rede ist, würde der erstere Fall u. a. bedeuten, daß je nach dem Dispersitätsgrad die „aktive Masse“ eines Sols ganz verschiedene Werte hätte, daß neben der Aenderung der „aktiven Masse“ des Sols durch chemische Vereinigung mit dem Elektrolyten eine Abnahme derselben durch die Teilchenvergrößerung während der Koagulation stattfindet usw. Zum mindesten bedarf die sehr kurze „Ableitung“ Robertson's näherer Ausführungen, die sich insbesondere auf die Berechtigung der unterwegs gemachten Annahmen erstrecken möchten, ehe man von dieser Theorie eine aufklärende Wirkung zu verspüren vermag.

5. Aber auch von der Freundlich'schen „Adsorptionstheorie“ der Elektrolytkoagulation, wenigstens von ihrem jetzigen Entwicklungsstadium, vermag der Verfasser nicht zu sagen, daß sie auf so sicheren Grundlagen steht, wie ihr Schöpfer es meint¹⁰⁾, und daß sie insbesondere den Einfluß der Wertigkeit befriedigend und widerspruchsfrei zu deuten vermöchte. Auch hier sei zunächst nur die begriffliche Seite der Theorie betrachtet; die Möglichkeit, ob die aus ihr abgeleiteten Formeln vielleicht gute rechnerische Beziehungen zwischen den Fällungswerten darstellen, soll erst im folgenden Abschnitt III erörtert werden. Bei dem großen Interesse, das die „Adsorptionstheorie“ mit Recht gefunden hat, und bei dem ansehnlichen Versuchsmaterial, das von H. Freundlich und seinen Schülern zu ihrer Stütze beigebracht worden ist, sei eine etwas ausführlichere Darlegung der Gründe gestattet, die den Verfasser aus einem anfänglich eifrigen Anhänger derselben¹¹⁾ zu einem etwas resignierten Zweifler an ihr gemacht haben.

Die erste Annahme der Freundlich'schen Theorie (Abschn. IIIa), die Gültigkeit der normalen Konzentrationsfunktion auch für die Elektrolytadsorption in Solen, hält der Verfasser mit H. Freundlich für weitgehend gesichert. Nicht nur die direkten Messungen Freundlich's z. B. am HgS -Sol wie am As_2S_3 -Gel, sondern auch die indirekten Messungen und Berechnungen, z. B. diejenigen von Wo. Ostwald und P. Maffia auf Grund von Leitfähigkeitsdaten sprechen durchaus dafür, daß auch Elek-

¹⁰⁾ H. Freundlich, Kolloidchem. Beih. 8, 128 (1916); „... es ist jetzt wohl nicht mehr daran zu zweifeln, daß die Grundlagen der Theorie richtig sind.“

¹¹⁾ Siehe z. B. des Verfassers „Grundriß“ (erste Auflage 1909).

⁹⁾ Sven Odén, Der kolloide Schwefel, Nov. Act. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol. 3, Nr. 4, S. 66 ff. (1912).

trolyte in Solen adsorptionsgemäß gebunden werden können¹²⁾.

Desgleichen ist der Verfasser mit H. Freundlich der Meinung, daß Punkt b, die Aequivalenz der bei der Fällung mitgerissenen Mengen, in ziemlicher Annäherung als richtig erwiesen ist. Schon die älteren, unabhängig von jeder Theorie gewonnenen Zahlen von R. Whitney und Ober, H. Picton und S. E. Linder ergaben dies Resultat¹³⁾. Eine vorzügliche Uebereinstimmung findet H. Freundlich beim As_2S_3 -Sol und beim $Al(OH)_3$ -Sol (mit J. Gann). Ebenfalls vortrefflich ist die Uebereinstimmung beim Schwefelsol nach Sven Odén (loc. cit. S. 137). Wenn schon beim HgS -Sol die Zahlen ziemlich stark (im Verhältnis von 4 zu ca. 50) variieren¹⁴⁾, und wesschon bei den Versuchen von N. Ishizaka ebenfalls am $Al(OH)_3$ -Sol eine Aequivalenz „keineswegs“ gefunden werden konnte¹⁵⁾, so kann man zusammenfassend doch die Meinung vertreten, daß wenigstens auf Grund des bisherigen Materials annähernd äquivalente Mengen bei der Fällung mitgerissen werden. Es darf ja nicht vergessen werden, wie außerordentlich schwierig die experimentelle Bestimmung derartiger absoluter Werte ist.

Diese zwei Punkte, in denen der Verfasser mit H. Freundlich übereinstimmt, sind mit Bedacht voran gestellt worden. Die Schwierigkeiten beginnen mit Punkt c, der Forderung, daß aus äquimolaren Lösungen verschiedenwertiger Salze eine „gleich starke“ Adsorption erfolgt oder um zu zitieren: „Die Adsorptionsisothermen für gleichwertige wie verschiedenwertige aktive Ionen ähnlichen Charakters fallen in Molen berechnet sehr nahe zusammen“¹⁶⁾.

6. Zunächst ist von H. Freundlich selbst hervorgehoben worden, daß voranstehender Satz nur „in grober Annäherung“ gilt¹⁷⁾. Es fragt sich aber, ob die Annäherung weit genug geht, um die grundlegende Bedeutung, die dieser Satz

namentlich für die quantitativen Folgerungen der Adsorptionstheorie besitzt, zu rechtfertigen.

Am schärfsten wird offenbar die Gleichheit in der Adsorbierbarkeit oder der „Grad der Deckung“, den die Adsorptionskurven verschiedener Salze zeigen, dargetan durch einen Vergleich der Zahlenkonstanten k und n derjenigen Adsorptionsformeln, die experimentell für die einzelnen Elektrolyte festgelegt wurden.

Wie mehrfach hervorgehoben, sollen nur Elektrolyte „ähnlichen Charakters“ miteinander verglichen werden. In der Tat kann von einer allgemeineren Gültigkeit der Annahme c auch nicht in grober Annäherung die Rede sein. Beim As_2S_3 -Pulver findet Freundlich (loc. cit. 1910, S. 405, 411) für die Konstante k beim NH_4Cl den Wert 0,05 (abgerundet), für das Neufuchsin dagegen den Wert 1,90, d. h. das 38fache. Desgleichen ist beim selben Material der Exponentenwert beim $Ce(NO_3)_3$ gleich 0,077, beim Neufuchsin 0,389, d. h. ungefähr das fünffache, ein Unterschied, der bei Berücksichtigung des Exponentencharakters enorm ist.

Freundlich beschränkt daher ausdrücklich die Gültigkeit der Annahme c auf Elektrolyte „ähnlichen Charakters“. Folgende Elektrolytserien dienen als experimentelle Stützen seiner Theorie¹⁸⁾, wobei betont sei, daß die Konstantenwerte von Freundlich selbst berechnet worden sind:

As_2S_3 -Pulver	k	n
Einwertige: NH_4Cl	0,0484	0,2034
$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$,0421	,1831
Zweiwertige: $UO_2(NO_3)_2$,0347	,0954
Dreiwertige: $Ce(NO_3)_3$,0314	,0769

HgS -Sol [loc. cit. 1913] ¹⁹⁾	k	n
Zweiwertige: $BaBr_2$	0,054	0,817
$Cu(NO_3)_2$,041	,123
$CuSO_4$,028	,296
Dreiwertige: $Ce(NO_3)_3$,056	,700

Bei organischen Kationen ergeben sich folgende Werte:

As_2S_3 -Pulver	k	n
Sol a Anilinchlorid	0,079	0,208
p-Chloranilinchlorid	,080	,194
Neufuchsin	,229	,194
Sol b Morphinchlorid	0,696	0,353
Neufuchsin	1,90	,389

¹⁸⁾ Es handelt sich nicht um ausgewählte Zahlen, vielmehr hat der Verfasser alle größeren Versuchsreihen oben zusammengestellt, die er in den Arbeiten Freundlich's und seiner Schüler über direkt gemessene Adsorption in Solen oder Gelen gefunden hat.

¹⁹⁾ Die Versuche am HgS -Sol sind zum Teil wegen experimenteller Schwierigkeiten nur halbquantitativ (H. Freundlich und H. Schucht, loc. cit. S. 657), immerhin aber geeignet, „die entwickelten Anschauungen über die Beziehungen zwischen Adsorption und Koagulation weitgehend zu bestätigen“.

¹²⁾ Hierin befindet sich also der Verfasser andererseits im Gegensatz zu Wo. Pauli (Koll.-Zeitschr. 21, 49, 1917), der von einer Elektrolytadsorption in Solen überhaupt nichts wissen möchte.

¹³⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), S. 357.

¹⁴⁾ H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 655 (1913). — Laut brieflicher Mitteilung von Prof. Freundlich sind die Messungen am HgS -Sol viel weniger genau als z. B. diejenigen von J. Gann am $Al(OH)_3$ -Sol.

¹⁵⁾ H. Freundlich u. N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 111 (1913).

¹⁶⁾ H. Freundlich u. J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 126 (1916).

¹⁷⁾ H. Freundlich u. G. v. Elisafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 412 (1912).

HgS-Sol	k	n
Neufuchsin	0,032	0,154
Brillantgrün	,238	,583
Methylenblau	,032	,155

Beim positiven $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol finden Freundlich und J. Gann (loc. cit. 1916, S. 69):

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol	k	n
Einwertige: Salizylat	0,2576	0,1192
Pikrat	,1443	,1504
Zweiwertige: Oxalat	,2511	,1745
Dreiwertige: Ferrizyan	,2688	,1676
Vierwertige: Ferrozyan	,8945	,2817

Bei der Adsorption durch Fasertonerde finden H. Freundlich und N. Ishizaka (loc. cit. 1913):

	k	n
Einwertige: NH_4Cl	0,120	0,610
KCl	,104	,527
NaCl	,132	,620
KCNS	,100	,554
KNO_3	,120	,610
K-Salizylat	,228	,332
Zweiwertige: K_2SO_4	,324	,532
K_2CrO_4	,204	,424
K_2 -Oxalat	,162	,360
Vierwertige: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,290	,456

Überblickt man unbeeinflusst von theoretischen Vorstellungen diese Zahlen, so vermag man schwer der Meinung zuzustimmen, daß wenigstens innerhalb ähnlicher Elektrolytgruppen gleich starke Adsorbierbarkeit besteht. Vielmehr scheinen die vorhandenen Unterschiede nicht nur die gewiß großen Versuchsfehler zu überschreiten, sondern auch auf gewisse Regelmäßigkeiten hinzudeuten. So ist bei den angeführten anorganischen Salzen auffällig, daß der Wert der Konstanten k verhältnismäßig wenig schwankt (höchstens 1:2), während der Exponentenwert z. B. beim HgS-Sol variiert im Verhältnis von mehr als 1:7. Umgekehrt ist n in der Tat fast konstant bei den untersuchten organischen Kationen gegenüber As_2S_3 -Pulver, während k im Verhältnis von 1: ca. 2,5 sich ändert. Beim HgS-Sol schwankt der n-Wert im Verhältnis von 1:3,8, der k-Wert dagegen im Verhältnis 1:7,4. Desgleichen beträgt die Variation beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol beim n-Wert nur 1:2,3, beim k-Wert dagegen 1:6,2. Es hat also den Anschein, als wenn bei ersteren Salzen (Leichtmetallsalzen) die Variation hauptsächlich den Exponentenwert, bei den letzteren (organischen Ionen) besonders den k-Wert betrifft. Gleichgültig, ob dieser Unterschied in der Variabilität bei späterer Prüfung bestehen bleibt —, der Verfasser vermag diese Zahlen schwerlich als eine Bestätigung der Annahme anzusehen, daß auch innerhalb einer engeren Elektrolytgruppe

die Adsorbierbarkeit gleich groß ist. Oder aber, man darf nur so „ähnliche“ Elektrolyte miteinander vergleichen wie Anilinchlorid und p-Chloranilinchlorid, deren Adsorbierbarkeit in der Tat gleich groß ist.

Am übersichtlichsten kann das Nichtzutreffen des Punktes c „gleich starke Adsorbierbarkeit unabhängig von der Wertigkeit“ vielleicht durch die Wiedergabe einiger Figuren demonstriert werden, die teils aus den Arbeiten H. Freundlich's direkt entnommen, teils auf Grund der von ihm berechneten d. h. bereits ausgeglichenen Werte neu gezeichnet worden sind. Fig. 1, 2a, 2b, 3 u. 4 enthalten solche Adsorptionskurven für HgS-Sol, As_2S_3 -Pulver, Fasertonerde und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol²⁰⁾.

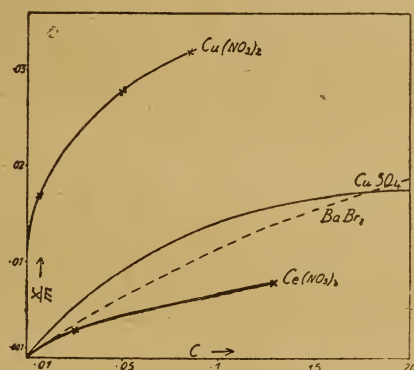


Fig. 1 Adsorption am HgS-Sol.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, zeigen diese Kurven nach der Meinung des Verfassers unmißverständlich, daß von einer allgemeinen Deckung derselben, wie dies Punkt c verlangt, auch nicht annähernd die Rede sein kann. Es ist gewiß richtig, daß einige der Kurven nahe aneinander liegen; nach dem bisher vorliegenden Material scheint dies aber ein Zufall zu sein. Denn umgekehrt ergeben sich so gewaltige, wohl definierte Unterschiede im Verlauf der Mehrzahl der Kurven, daß es wohl nicht möglich erscheint, diese Unterschiede nur auf die verschiedene Meßgenauigkeit in den einzelnen Fällen zurückzuführen.

7. Man könnte vielleicht meinen, daß das vorliegende Versuchsmaterial noch zu klein ist, um ein abschließendes positives oder negatives Urteil über die Frage nach der Gültigkeit von Annahme c zu entscheiden. Hier kommt günstigerweise eine kürzlich erschienene interessante

²⁰⁾ Auf die Messungen am $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol legt Prof. H. Freundlich laut brieflicher Mitteilung besonderes Gewicht, während er z. B. die Versuche am HgS-Sol für minder beweiskräftig hält.

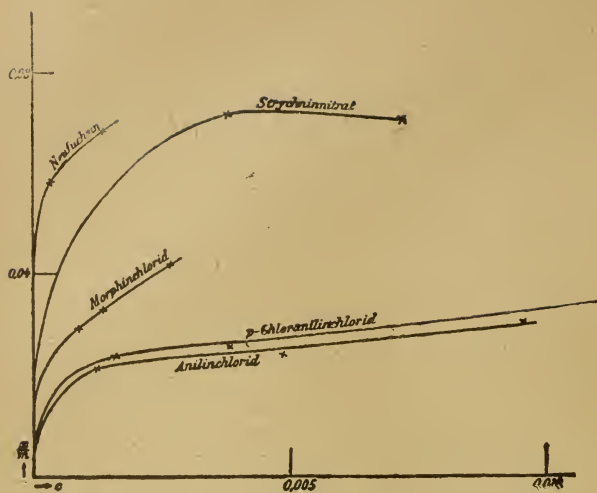
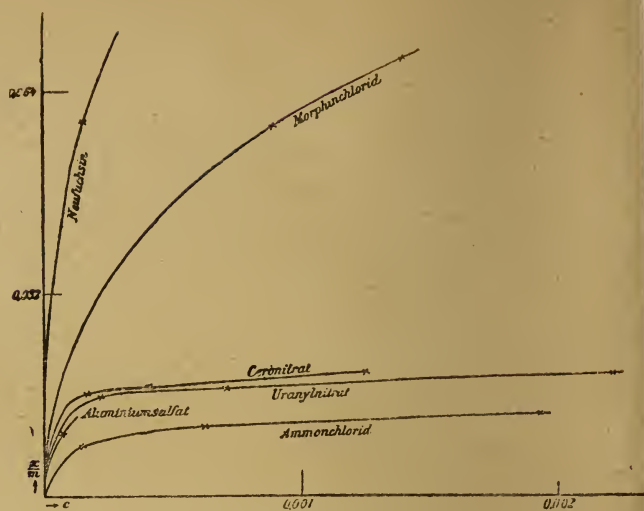
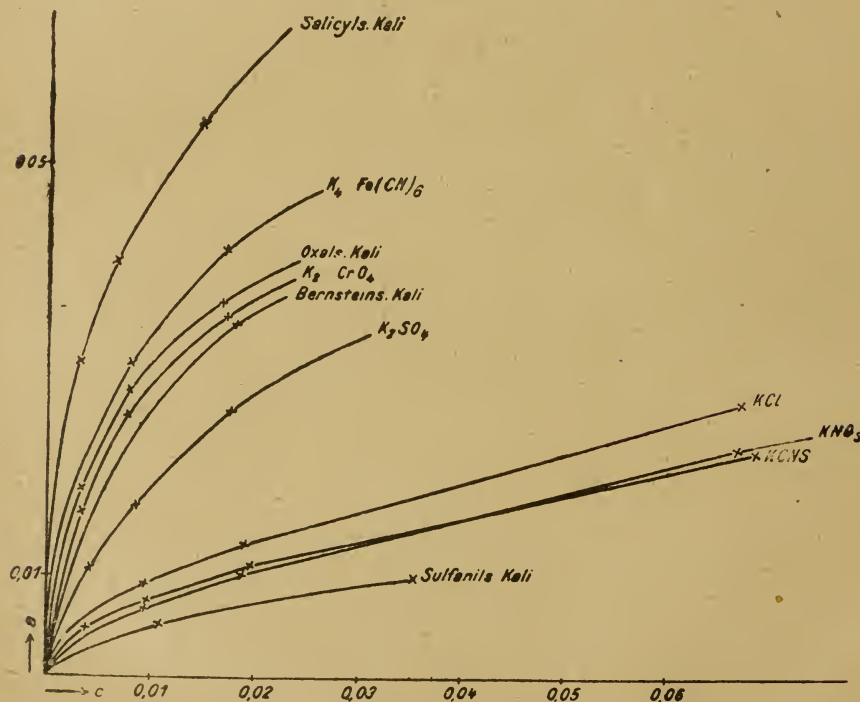
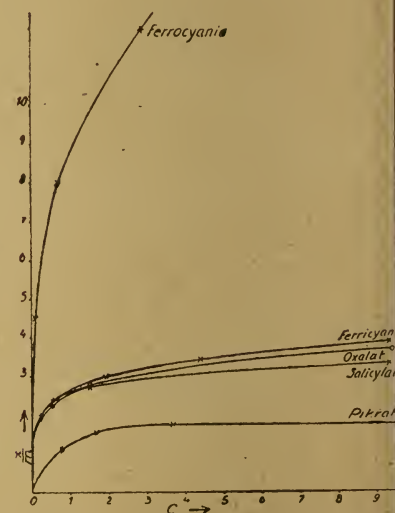
Fig. 2a Adsorption an As_2S_3 -Pulver.Fig. 2b Adsorption an As_2S_3 -Pulver.

Fig. 3 Adsorption an Fasertonerde.

Fig. 4 Adsorption im $\text{H}(\text{OH})_3$ -Sc.

Arbeit von P. Rona und L. Michaelis²¹⁾ über die Elektrolytadsorption an Kohle zu Hilfe. Wie H. Freundlich selbst wiederholt betont hat, ist der Vergleich von Kohle und z. B. negativen Hydrosolen durchaus zulässig; die Natur des Adsorbens spielt nach diesem Forscher eine verhältnismäßig sekundäre Rolle; insbesondere

²¹⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240 (1919).

die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit bleibt meist dieselbe²²⁾.

²²⁾ Laut brieflicher Mitteilung ist Prof. Freundlich nicht mehr dieser Ansicht. Aber auch in diesem Falle erscheint es von großem Interesse, den Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Adsorbierbarkeit bei dem klassischen Adsorbens zum Vergleich heranzuziehen. Denn der fragliche Zusammenhang sollte auch bei der Adsorption durch gröber disperses Material bestehen bleiben.

Das allgemeine Resultat dieser Versuche von P. Rona und L. Michaelis lautet nun, daß die einzelnen Ionen in spezifischer Weise adsorbiert werden. Für die Anionen ergab sich die Reihenfolge

$\text{SO}_4 < \text{HPO}_4, \text{Cl} < \text{Br} < \text{NO}_3 < \text{J} < \text{CNS} < \text{OH}$,
für die Kationen die Reihe

$\text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4 < \text{Ca}, \text{Mg} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Al} < \text{H}$.

Das sind die bekannten Hofmeister'schen oder „lyotropen“ Ionenreihen.

Nun bezieht sich ein großer Teil der Versuche von P. Rona und L. Michaelis leider auf die Adsorption aus äquivalenten Lösungen. Nur eine Versuchsreihe mit Sulfaten ergibt unmittelbar Adsorptionen aus äquimolaren Lösungen. Sie sei zunächst wiedergegeben, und zwar beziehen sich nachstehende Zahlen auf die Adsorption aus 0,1 molaren Lösungen (15 g Kohle):

K_2SO_4	0,025 Mol Liter
Na_2SO_4	,030 „
MgSO_4	,051 „
CdSO_4	,070 „
CuSO_4	,252 „
H_2SO_4	,475 „

Von gleich starker Adsorption aus äquimolarer Lösung ist hier also keine Rede. Aber auch aus den anderen Tabellen der Arbeit läßt sich berechnen bzw. graphisch interpolieren, daß auch bei anderen Salzen die Adsorption aus äquimolaren Lösungen nicht gleich groß ist, — abgesehen von den allerkleinsten Konzentrationen, bei denen entsprechend der Gestalt der Adsorptionskurven überhaupt etwaige spezifische Differenzen verschwinden. So ergeben sich bei Chloriden die adsorbierten Mengen:

KCl [$C_0 = 0,1$ norm. = 0,1 mol.] ²³⁾	0,0090 Mol/Liter
NaCl	,0098 „
NH_4Cl	,0099 „
CaCl_2 [$C_0 = 0,2$ norm. = 0,1 mol.]	,0105 „
NiCl_2	,0150 „
CuCl_2	,0260 „

Eine andere, graphisch interpolierte Zahlenreihe ergibt für die Gleichgewichtskonzentration²⁴⁾ $c = 0,2$ molar die Werte:

$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$ ungefähr	0,0100 Mol/Liter
$\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$,0110 „
AlCl_3	,0160 „
NiCl_2	,0170 „
FeCl_3	,0190 „
ZnCl_2	,0200 „
CuCl_2	,0280 „
TiCl_3	,0300 „
HCl	,0700 „

²³⁾ C_0 ist gleich der Anfangskonzentration, c gleich der Gleichgewichtskonzentration.

²⁴⁾ Die Verwendung von Gleichgewichtskonzentrationen ergibt bekanntlich eine schärfere Prüfung als die Benutzung der Anfangskonzentration.

Besonders deutlich treten die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit der einzelnen Ionen aus äquimolaren Lösungen bei den Zyaniden hervor, wie folgende, ebenfalls graphisch interpolierte Zahlen zeigen:

c in Mol/Liter	KCNS	$\text{Ca}(\text{CNS})_2$	$\text{Al}(\text{CNS})_3$
0,01	0,0070	0,0130	0,0230
,05	,0270	,0360	,0420
,10	,0430	,0500	,0500

Die horizontalen Zahlenreihen sollten gleich sein. Es wird aber von mehrwertigen Salzen deutlich und regelmäßig mehr adsorbiert als vom einwertigen Salz. —

Nach diesen Zahlen erscheint dem Verfasser die Annahme einer gleichstarken Adsorbierbarkeit verschiedenwertiger Elektrolyte aus äquimolarer Lösung, auch bei chemisch so ähnlichen Kationen wie K^+ , Ca^{++} und Al^{+++} , nicht haltbar.

8. Als eine Folgerung der Annahme c ergibt sich u. a. auch der Schluß, daß gleichwertige Ionen gleich stark adsorbiert werden sollen. Offenbar wäre dies eine Einschränkung von Annahme c und man könnte hier auf ein günstigeres Ergebnis hoffen.

Die Betrachtung der Figuren 1 bis 4 zeigt indessen, daß auch diese beschränkte Forderung keineswegs immer zutrifft. Hervorgehoben sei, daß in der Tat ausnahmsweise die Adsorptionskurven gleichwertiger Elektrolyte zusammenfallen oder doch sehr nahe aneinander verlaufen. Dies gilt z. B. in Figur 2b für NH_4Cl und $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beim As_2S_3 -Pulver (Freundlich, loc. cit. 1910, S. 408), ferner etwa für KNO_3 und KCNS bei der Faserterre (Fig. 3). Andererseits wird, um gleich bei derselben Figur 3 zu bleiben, die ganze Kurvenschar eingerahmt von den Kurven zweier einwertiger Salze: das einwertige K-Salizylat wird nicht nur erheblich stärker als alle anderen gleichwertigen Ionen, sondern sogar stärker als alle zweiwertigen, ja sogar stärker als das vierwertige $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ adsorbiert. Auch bei den Versuchen am $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol wird das Filtrat wesentlich schwächer adsorbiert als das gleichwertige Salizylat usw. (siehe hierzu auch Abschnitt 9).

Auch aus den Zahlen von P. Rona und L. Michaelis ergibt sich das Gleiche:

	C_0 in Milliäquiv.	$\frac{x}{m}$ in Milliäquiv.
Einwertig: KCl	0,2040	0,0118
KCNS	,2050	,0564
Zweiwertig: CaCl_2	,2364	,0198
$\text{Ca}(\text{CNS})_2$,2050	,0700
Dreiwertig: AlCl_3	,2122	,0452
$\text{Al}(\text{CNS})_3$,2320	,1530

Die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit von K^+ , Ca^{++} und Al^{+++} als Chloride und als Zyanide sind außerordentlich groß (siehe auch die entsprechenden Figuren in der zit. Arbeit von P. Rona und L. Michaelis).

9. Eine weitere Konsequenz der Freundlich'schen Theorie ist die Forderung, daß höherwertige Ionen immer stärker aus äquimolaren Lösungen adsorbiert werden müssen als solche mit kleinerer Wertigkeit. Denn nur dann entspricht die Verteilung der adsorbierten Mengen (bzw. der Fällungswerte) ein und derselben Adsorptionskurve, wenn bei gleicher adsorbierter Menge die Gleichgewichtskonzentrationen in der Reihenfolge $IV < III < II < I$ zunehmen. Ja, die oben Abschnitt 3 aus der Freundlich'schen Theorie entwickelte quantitative Beziehung sieht ja sogar ein ganz bestimmtes zahlenmäßiges Verhältnis zwischen diesen Konzentrationen voraus, so daß das Einhalten der genannten Reihenfolge eigentlich eine Selbstverständlichkeit ist.

Nun ist im vorangehenden Abschnitt gezeigt worden, daß die Reduktion der Adsorptionskurven verschiedenwertiger Elektrolyte auf eine mittlere „Normalkurve“ nicht möglich erscheint. Man könnte nun immerhin nach Aufgabe dieser strengeren Forderung der Freundlich'schen Theorie noch den qualitativen Schluß beibehalten, daß höherwertige Ionen immer stärker adsorbiert werden sollten als solche mit kleinerer Wertigkeit. Die zuletzt angeführten Zahlen von P. Rona und L. Michaelis legen diese Folgerung in der Tat nahe.

Es läßt sich aber aus Freundlich's eigenen Zahlen zeigen, daß selbst diese Voraussetzung nicht immer zutrifft. Man sieht z. B. aus Fig. 1, daß die Adsorptionskurven für sämtliche drei untersuchten zweiwertigen Salze höher verlaufen als die Kurve für das dreiwertige Ce-Salz, während entsprechend der Theorie das Umgekehrte der Fall sein sollte*). Nebenbei zeigt die Figur besonders deutlich, wie spezifisch die Gestalt der Adsorptionskurven auch innerhalb dieser von Freundlich selbst als zusammengehörig gewählten Salzgruppe ist.

Weitere Beispiele für diese Unstimmigkeit finden sich auch bei As_2S_3 -Pulver (Freundlich, loc. cit. 1910, S. 408, Fig. 4). Hier läuft die dreiwertige $Al_2(SO_4)_3$ -Kurve ebenfalls unterhalb der zweiwertigen $UO_2(NO_3)_2$ -Kurve und alle untersuchten zwei- oder dreiwertigen Elektrolyte ergeben Kurven, die weit unterhalb der Kurven für das einwertige Neufuchsin oder Morphin-

chlorid verlaufen. Desgleichen wird bei der Adsorption durch Faserionerde (Figur 3) das einwertige K-Salizylat nicht nur stärker als alle untersuchten zweiwertigen Salze, sondern sogar noch wesentlich stärker als das vierwertige $K_4Fe(CN)_6$ adsorbiert (siehe loc. cit. 1913, Fig. 1, S. 107). Schließlich lassen sich aber auch in den zit. Versuchen von P. Rona und L. Michaelis entsprechende Beispiele finden. So wird aus dem einwertigen 0,1 milliäquiv. = 0,1 millimol. NH_4CNS im Mittel **0,0304** Millimol adsorbiert, aus dem zweiwertigen 0,2 milliäquiv. = 0,1 millimol. $CaCl_2$ dagegen nur 0,0198 Milliäquiv. = **0,0099** Millimol usw.

10. Stimmt man mit dem Verfasser darin überein, daß eine theoretisch unbefangene Betrachtung der voranstehend wiedergegebenen Zahlen nicht zu der Ansicht führt, daß die Grundlagen der Theorie bereits gesichert sind, so wird man auch nicht erwarten, daß die in Abschnitt unter f angeführte Konsequenz zutrifft. Es handelt sich um den Satz, daß gleichwertige Ionen gleich stark fallen sollen. Denn wenn schon gleichstarke Adsorbierbarkeit gleichwertiger Ionen nicht strenge Regel ist, so kann man erst recht nicht erwarten, daß die im Sinne der Theorie abgeleitete und unsichere Größe, der Fällungswert, der Regel gehorcht.

Zunächst muß bereitwilligst zugestanden werden, daß anscheinend in manchen Fällen gleichwertige Ionen in der Tat mit bemerkenswerter Annäherung gleich stark fallen, namentlich für den Fall, daß man sich auf Ionen „ähnlichen Charakters“ beschränkt. Dies gilt z. B. für das von Freundlich untersuchte As_2S_3 -Sol (1910), bei dem z. B. für 6 einwertige Metallsalze mit anorganischem Kation der Fällungswert nur zwischen 42,3 und 58,4, für 8 zweiwertige Salze (Erdkali und Schwermetallsalze) nur zwischen 0,635 und 0,810 variiert. Nun ist aber in anderen Fällen die Flockungskraft gleichwertiger Elektrolyte keineswegs so konstant wie bei dem von Freundlich untersuchten Sol, und zwar wird die Variationsbreite offenkundig um so größer, je mehr und je verschiedenartigere Elektrolyte in Betracht gezogen werden.

Um etwas größeres Material zur Diskussion dieser und verwandter Fragen vor sich zu haben, hat der Verfasser in Tab. I die Fällungswerte zusammengestellt bzw. Neuberechnet, die an dem besonders eingehend untersuchten As_2S_3 -Sol von H. Schulze, S. E. Linder und H. Picton, sowie H. Freundlich gewonnen wurden. Die Zahlen von H. Schulze sind im Original in

*) Vgl. hierzu Anmerkung 19 und 20.

Tabelle I.
Flockung von As_2S_3 -Solen.

Elektrolyt	nach H. Schulze	nach S. E. Linder u. H. Picton	nach H. Freundlich	Elektrolyt	nach H. Schulze	nach S. E. Linder u. H. Picton	nach H. Freundlich
Einwertige Kationen, c = Millimol im Liter				FeSO_4	2,77	2,02	—
(Essigsäure	ca. 14900)	—	—	CoSO_4	—	1,96	—
$(\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	ca. 1290)	—	—	ZnSO_4	1,86	1,68	—
$(\frac{1}{2} \text{Oxalsäure}$	ca. 373)	—	—	NiSO_4	1,88	1,65	—
$(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	ca. 257)	—	—	CaSO_4	2,64	1,60	—
$\frac{1}{8} \text{K}_3\text{-Zitrat}$	—	—	> 240	NiCl_2	—	1,52	—
K-Azetat	—	—	110	CdCl_2	—	1,46	—
$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$	—	124,4	—	FeCl_2	—	1,42	—
LiNO_3	—	109,0	—	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	—	1,37	—
LiCl	185,4	—	58,4	ZnCl_2	—	1,34	0,685
$\frac{1}{4} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	181,2	—	—	CaCl_2	2,06	1,31	0,649
Na-Azetat	154,3	—	—	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1,95	—	—
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	151,0	123,1	65,6	CaBr_2	—	1,31	—
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{-Oxalat}$	131,2	—	—	MgBr_2	—	1,31	—
KNO_3	117,6	104,7	50,0	CoCl_2	—	1,29	—
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	109,0	137,4	—	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	—	1,29	—
KJ	107,3	102,2	—	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	1,29	—
NaJ	—	117,0	—	SrCl_2	—	1,23	0,635
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{-Tartrat}$	104,3	—	—	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—	1,23	—
$\frac{1}{3} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	100,5	—	—	BaCl_2	1,68	1,18	0,691
NaNO_3	100,4	110,8	—	MgCl_2	1,05	1,14	0,717
KCl	97,9	[97,9]	49,5	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,84	1,14	0,687
KClO_3	92,7	—	—	CdCl_2	—	1,01	—
NH_4NO_3	90,5	73,9	—	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	—	—	0,642
NH_4J	—	73,9	—	CdBr_2	—	0,954	—
NH_4Br	—	73,9	—	CdSO_4	—	0,924	—
NH_4Cl	90,3	62,9	42,3	CuSO_4	—	0,911	—
KBr	81,5	101,0	—	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	—	0,899	—
NaBr	—	109,0	—	HgCl ₂	—	0,322	—
NaCl	80,6	103,5	51,0	PbCl ₂	—	0,225	—
$\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80,4	95,8	—	Dreiwertige Kationen			
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	80,0	92,4	30,1	$\frac{1}{2} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,216	—
HNO_3	57,5	57,5	—	$\frac{1}{2} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,154	—
HCl	49,4	58,7	30,8	CrCl_3	0,316	—	—
HJ	—	57,5	—	FeCl_3	0,123	0,136	—
HBr	—	56,0	—	$\frac{1}{2} \text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,080	—
Guanidinnitrat	—	—	16,4	$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,112	0,074	—
$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{SO}_4$	8,36	1,60	—	$\frac{1}{2} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,074	—
Strychninnitrat	—	—	8,0	$\frac{1}{2} \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,074	0,092
Anilinchlorid	—	—	2,52	AlCl_3	0,090	0,062	0,093
p-Chloranilinchlorid	—	—	1,08	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	—	—	0,095
Morphinchlorid	—	—	0,425	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	—	0,102	—
Neufuchsin	—	—	0,114	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	0,141	0,092	—
Zweiwertige Kationen, c = Millimol im Liter				$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0,077	0,040	—
MgSO_4	3,16	2,10	0,810	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	0,063	—	—
$[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$	3,03	—	—	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	—	0,040	—
MnSO_4	2,31	2,02	—				

1 g wasserfreies Salz pro x g Wasser angegeben; der Verfasser hat sie auf Millimol/Liter umgerechnet. Die Zahlen der englischen Autoren sind im Original relative Werte bezogen auf den Fällungswert von $\text{AlCl}_3 = 1$. Auch diese Werte sind umgerechnet worden; nur erschien es zweckmäßiger, nicht das experimentell schwieriger bestimmbare AlCl_3 , sondern KCl als Bezugselektrolyt zu wählen. Der von S. E. Linder und H. Picton für dieses Salz gefundene

Fällungswert wurde dem von H. Schulze gefundenen gleichgesetzt; die anderen Werte wurden mit dem entsprechenden Faktor (1,624) dividiert. Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Einreihung der Alaune. Stöchiometrisch erscheint das Kation, z. B. KAl , als vierwertig [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$]. Elektrochemisch wird in einer Alaulösung aber jedenfalls ein Gemisch von $\text{Al}^{+++} + \text{K}^+$ vorhanden sein. Da das K -Ion sehr erheblich viel schwächer fällt als das Al^{+++} -Ion,

kann man seine Gegenwart in erster Annäherung vernachlässigen (wie dies auch z. B. von R. Kruyt und J. van der Spek neuerdings geschehen ist)²⁵⁾. In beistehender Tabelle I sind dementsprechend die Alaune unter die dreiwertigen Elektrolyte eingereiht worden.

Erwähnt sei noch, daß alle drei Versuchsreihen nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden. Mit kleineren gelegentlichen Ausnahmen ist die Uebereinstimmung in der Reihenfolge der Fällungswerte bei diesen 1882, 1895 und 1910 veröffentlichten Zahlen bemerkenswert gut, zumal Sole von ganz verschiedener Konzentration, Dispersität usw. hier miteinander verglichen werden.

11. Ueberblickt man zunächst diese Zahlen unter dem Gesichtspunkt der Forderung, daß gleichwertige Ionen gleichstark fällen, so ergibt sich Folgendes:

Bei den einwertigen Kationen variiert der Fällungswert bei den Versuchen von H. Schulze zwischen 185,4 (LiCl) und 8,36 ($\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{SO}_4$), wobei von den extrem hohen Fällungswerten schwach dissoziierter Säuren ganz abgesehen wird²⁶⁾. Bei den Versuchen von S. E. Linder und H. Picton sind die entsprechenden Extreme 124,4 ($\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$) und 1,60 ($\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{SO}_4$). Bei Freundlich's eigenen Versuchen finden wir > 240 ($\frac{1}{3}\text{K}_3$ -Zitrat) und 0,114 (Neufuchsin).

Bei den zweiwertigen Kationen variiert der Fällungswert bei H. Schulze zwischen 3,16 (MgSO_4) und 1,05 (MgCl_2), bei S. E. Linder und H. Picton zwischen 2,10 (MgSO_4) und 0,225 (PbCl_2), bei H. Freundlich zwischen 0,810 (MgSO_4) und 0,635 (SrCl_2).

Bei den dreiwertigen Kationen (mit Einschluß der Alaune) sind die entsprechenden Zahlen: H. Schulze: 0,316 (CrCl_3) und 0,063 [$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$]; bei S. E. Linder und H. Picton: 0,216 [$\frac{1}{2}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] und 0,040 [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$]; während die drei von H. Freundlich untersuchten dreiwertigen Kationen praktisch gleich stark fällen.

Von besonderer Wichtigkeit erscheint es, daß zwar gelegentlich z. B. bei den einwertigen Kationen noch experimentelle Lücken zwischen den genannten extremen Zahlenwerten auftreten, daß aber andererseits nicht daran zu zweifeln ist, daß die Fällungswerte

von Kationen gleicher Wertigkeit stetig und systematisch stark variieren. Ein besonders gutes Beispiel für die Stetigkeit dieser Variation ist die von S. E. Linder und H. Picton ausführlich untersuchte Reihe zweiwertiger Kationen.

12. Man kann noch einen weiteren Schluß aus diesen Zahlen ziehen: die Fällungswerte variieren nicht nur stetig innerhalb der Klassen gleicher Wertigkeit, sondern die einzelnen Wertigkeitsklassen schließen sich ebenfalls kontinuierlich einander an. Bei H. Schulze folgt auf das einwertige Ti_2SO_4 mit 8,36 das zweiwertige MgSO_4 mit 3,16. Bei den englischen Autoren führt das Ti_2SO_4 mit 1,60 schon tief hinein in die Klasse zweiwertiger Kationen, die mit 2,10 beginnt. Es findet also sogar ein Uebergreifen der einzelnen Wertigkeitsklassen ineinander statt. Bei H. Freundlich ergeben sich ebenfalls einwertige Kationen (Morphinchlorid und Neufuchsin), die schon in kleinerer Konzentration fällen als die von ihm untersuchten zweiwertigen Ionen usw. Auch der Uebergang von zwei- zu dreiwertigen Ionen ist, wie wiederum die mittlere Zahlenreihe besonders gut zeigt, ein durchaus stetiger. Man könnte unschwer ev. mit Ausfüllung einiger experimenteller Lücken eine Tabelle zusammenstellen, welche Fällungswerte von etwa 15 000 Millimol bis zu etwa 0,05 Millimol enthielte, m. a. W. eine Variationsbreite von 1 zu 300 000 zeigte, ohne daß dabei die einzelnen Wertigkeitsklassen sprunghaft voneinander differieren. Es wird w. u. auf diesen Punkt nochmals zurückgekommen werden.

Bei den besonders gut studierten As_2S_3 -Solen trifft also die Forderung von der annähernd gleich starken Fällbarkeit gleichwertiger Ionen allgemein bestimmt nicht zu. Sie könnte nur dann aufrecht erhalten werden, wenn man sich innerhalb der stetigen Reihe von Fällungswerten willkürlich auf einzelne benachbarte Glieder beschränkt.

13. Vielleicht könnte man meinen, daß dies Verhalten nur für das As_2S_3 -Sol charakteristisch sei. Demgegenüber seien folgende Beispiele an anderen Solen angeführt.

Das Kadmiumsulfid-Sol wird nach E. Prost²⁷⁾ vom zweiwertigen CdSO_4 bei 0,02 Millimol, vom gleichwertigen MnSO_4 erst bei 0,48 Millimol gefällt. Es sind hier mit Absicht zweiwertige Salze zuerst genannt worden, da bei diesen die Variationsbreite bei erster Be-

²⁵⁾ R. Kruyt und J. van der Spek, Koll.-Zeitschrift 24, 145 (1919).

²⁶⁾ Bekanntlich ist hier die molare Konzentration kein lineares Maß der Konzentration des fällenden H⁺-Ions.

²⁷⁾ E. Prost, Bull. l'Ac. Bruxelles [III] 14, 317 (1887).

trachtung besonders klein zu sein scheint. Von einwertigen Salzen wird dasselbe Sol z. B. von 8,3 Millimol KCl, dagegen erst von 105,7 Millimol KJ gefällt.

Bei dem von H. Freundlich und H. Schucht (loc. cit. 1913) untersuchten Quecksilbersulfidsol fällt von anorganischen einwertigen Kationen NH_4 bei 10,2, Ag^+ bei 0,28 Millimol; NaCl flockt bei 13, HgNO_3 schon bei 0,071 Millimol. Innerhalb der untersuchten Gruppe organischer Kationen flockt Guanidinnitrat bei 16, Brillantgrün bei 0,011 Millimol; das ist in letzterem Falle eine Variationsbreite von 1 zu ca. 1600. Von zweiwertigen Ionen fällt SrCl_2 bei 0,88, CuSO_4 erst bei 0,047 usw. Beim HgS -Sol finden sich auch jene besonders nachdenklichen Fälle wieder, in denen zweiwertige Ionen stärker flocken als dreiwertige, statt umgekehrt. CuSO_4 flockt z. B. bei 0,047, YCl_3 erst bei 0,073.

Auch bei negativen Hydroxyd-Solen finden sich derartige Variationen, ja sie sind hier fast noch auffallender²⁸⁾. Nach H. Freundlich und W. Leonhardt (loc. cit. 1915) wird $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Sol getrübt von > 500 Millimol $\frac{1}{2} \text{LiSO}_4$, dagegen erst von 2,6 Millimol CsNO_3 . Dieser Unterschied ist um so auffallender, als Li^+ und Cs^+ doch in der Tat Kationen von „ähnlichem Charakter sind. $\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{SO}_4$ trübt gar erst bei 0,91, AgNO_3 erst bei 0,67 Millimol, Strychninnitrat erst bei 0,50. Die extremen Fällungswerte einwertiger Ionen verhalten sich also wie 1:1000. Auch bei den zweiwertigen Kationen sind die Unterschiede sehr groß: BaCl_2 fällt bei 19, ZuSO_4 bei 2,5, HgCl_2

²⁸⁾ Es rührt dies jedenfalls zum Teil daher, daß Hydroxydsol Uebergangserscheinungen zwischen suspensoidem und emulsoidem Charakter zeigen.

erst bei 9,1 Millimol. Dreiwertige Ionen trüben bei etwa der gleichen Konzentration wie das zweiwertige BaCl_2 usw. — Ähnlich verhält sich Vanadinpentoxyd-Sol (H. Freundlich und W. Leonhardt, loc. cit. 1915). LiCl fällt bei 130, $\frac{1}{2} \text{TiSO}_4$ bei 0,51 Millimol; $\text{Hg}(\text{CN})_2$ fällt bei > 23 , BaCl_2 bei hundertmal kleinerer Konzentration, nämlich bei 0,23 Millimol, das zweiwertige Chloropurpures-Chromchlorid sogar schon bei 0,02 Millimol.

Auch bei positiven Hydrosolen findet man analoge Variationen. Nach H. Freundlich und J. Gann (loc. cit. 1916) wird $\text{Al}(\text{HO})_3$ -Sol von NaCl bei 77, von KJ bei ca. 300 Millimol geflockt, organische einwertige Anionen fallen z. T. stärker als NaCl (K-Pikrat z. B. bei 4 Millimol), z. T. aber auch schwächer (sulfanilsaures Kalium nach Ishizaka bei 95,0).

Besonders schöne Beispiele für die große Variabilität des Fällungsvermögens gleichwertiger Ionen finden sich schließlich beim Schwefel-Sol. So variiert nach Sven Odén²⁹⁾ (loc. cit. S. 156) das Fällungsvermögen allein von Neutralsalzen mit einwertigem Leichtmetall-Kation schon im Verhältnis von 1,1 zu 108 ($\text{LiCl} = 913$; $\text{CsCl} = 9$ Millimol). Schon NaCl und KCl haben wesentlich verschiedene Fällungswerte, nämlich 153 bzw. 21 Millimol. Freilich könnte man hier einwenden, daß Schwefelsole nicht mehr typische Suspensoide, vielmehr Systeme sind, die in vieler Hinsicht besonders auffällige Uebergangserscheinungen zu Emulsoiden zeigen, die übrigens einmal systematisch gesammelt und ins Licht gestellt werden sollten. (Zweite Hälfte folgt.)

²⁹⁾ Dieser Forscher weist loc. cit. S. 192 bereits selbst darauf hin, daß man die Annahme ungefähr gleich starker Adsorbierbarkeit gleichwertiger Ionen beim Schwefelsol ganz fallen lassen muß.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Borelius, G., Eine Aetherhypothese. (Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 20, 250—252, 1918.)

Mehr als jeden festen oder flüssigen Körper wird man die Gase als amorph bezeichnen. Nach Analogieschluß wäre der hypothetische (Licht-) Aether auch amorph. Zu einer entgegengesetzten Anschauung kommt Borelius: Er denkt sich den Aether als ein einfaches kubisches Kristallgitter. Dessen Bausteine (die Aetheratome) bezeichnet er als Aetheronen. Die Materie entsteht durch eine Modifikation des Aethers: Hier und dort ist ein Aetheron aus seinem Platz im Gitter entfernt. So entstehen nebeneinander Hohlräume und Verdichtungen im Aether. Diese beiden

Gebilde werden mit dem Elektron und dem positiven Kern z. B. des H-Atoms identifiziert. R. E. Lg.

Brann, A., Die Wirkung gelöster Stoffe auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers. III. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 1168—1184, 1918.)

Im gleichen Maße wie auf die Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. O. v. Fürth u. F. Bubanovic, Biochem. Zeitschr. 92, 145, 1918) wirkt die Bildung von Hydraten in der Lösung auch auf deren Kristallisationsgeschwindigkeit verzögernd.

Die Wasserbindung ist bei den Emulsoiden eine höhere als bei den Suspensoiden. Letztere verlangsamen die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers nicht. Ferrihydroxyd erhöht sie sogar etwas. Emulsioide vermögen sie erheblich herabzusetzen. R. E. Lg.

Claassen, H., Ueber Verdampfer und die Bestimmung der Leistung ihrer Heizflächen. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 241, 1919.)

Auf der linken Seite einer senkrechten Metallwand befindet sich gesättigter Wasserdampf, auf der rechten Seite eine bei niedrigerer Temperatur siedende Flüssigkeit. Auf der dauernd abgekühlten Wand kondensiert sich eine dünne Wasserschicht. Diese bleibt durch Adhäsion an der Wand haften. Bei Erreichung einer gewissen Dicke wird die Wirkung der Adsorption ungenügend. Ein Teil des Wassers fließt ab. Die Dicke der ruhenden adhären Schicht beträgt bei 20° 0,03 mm, bei 50° 0,02 bis 0,025 mm. Die Dicke der herabrieselnden Schicht kann zwischen 0,07 und 0,16 mm schwanken.

Auch auf der rechten (Flüssigkeits-) Seite findet sich eine ruhende adhären Schicht. Ein Teil dieser Seite ist auch durch zeitweise anhaftende Bläschen mit Dampf bedeckt.

Diese adhären Schichten bieten dem Wärmedurchgang einen viel höheren Widerstand als die eigentliche Heizwand. Das ist bei den Berechnungen sehr zu beachten. R. E. Lg.

Dougall, E. Mc, A. W. Steward u. R. Wright, Phosphoreszierendes Zinksulfid. (Journ. Chem. Soc. London 111, 663, 1917.)

Das zwischen 650 und 900° erhaltene halbkristalline Zinksulfid phosphoresziert besser als das unter 650° erhaltene amorphe und das über 1000° erhaltene vollkommen kristalline. Gegenwart von NaCl wirkt günstig. Die Verfasser denken an die Bildung einer Oberflächenhaut von Chlorzink in der Hitze. Die beim Abkühlen eintretende Zusammenziehung der Membran soll Spannungen im eingeschlossenen Zinksulfid hervorrufen. R. E. Lg.

Fokker, A. D., Ueber die Brown'schen Bewegungen im Felde der schwarzen Strahlung. (Arch. néerl. des sciences ex. et nat. 4, III. A. 379, 1918.)

Die mittlere kinetische Energie eines freien Elektrons im Strahlungsfeld berechnet sich zu:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T. 0,0417.$$

Das klassische Gesetz der Energieverteilung verlangt einen 24fach höheren Wert. R. E. Lg.

Frenzel, W., Die Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen. (Chem.-Ztg. 43, 530, 1919.)

Komplizierte Verhältnisse beim Durchtritt von Gasen durch Kautschukmembrane waren schon bekannt. Nicht die leichtesten Gase durchdringen sie am raschesten. CO₂ geht mehrmals rascher durch als H₂. Der dichtere O₂ erreicht darin die doppelte Geschwindigkeit des N₂. Drei Stufen sind anzunehmen: a) Aufnahme des Gases durch die Membran. b) Weiterleitung des Gases durch die Schicht. c) Abgabe des aufgenommenen Gases.

Die Sättigung des Kautschuks mit H₂ hatte bisher kein Verfahren zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit berücksichtigt. Auch die Diffusion von Luft von außen durch den Ballonstoff fand bisher keine Beachtung.

Bei Untersuchungen mittelst der Interferometermethode an verschiedenartigen Ballonstoffen ergab sich: „Die Gasdurchlässigkeit nimmt bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur von dem Zeitpunkt an, wo der H₂ mit dem Ballonstoff in Berührung kommt, so lange zu, bis der Ballonstoff, entsprechend dem Druck des Gases und der Temperatur mit H₂ gesättigt ist; dann bleibt sie unveränderlich. Dieser

Wert wird schneller erreicht, wenn der Ballonstoff vorher mit H₂ in Berührung stand. Ist die innere Seite des Stoffes mit H₂ gesättigt und befindet sich die äußere Schicht fast in H₂-freier Luft, so wächst die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Gasdurchlässigkeit mit der Temperatur proportional. Gummierter Ballonstoff und Kautschuk verhalten sich hierbei genau gleich. Mit dem Druck nimmt die Gasdurchlässigkeit ebenfalls zu, jedoch nicht proportional, sondern langsamer, und zwar verhält sich der gummierte Ballonstoff nur so lange wie eine Kautschukplatte, als Kautschuk und Gewebe etwa gleiche Elastizität haben, d. h. so lange sich beide gleichmäßig ausdehnen können. Bei höheren Drucken verhindert das Gewebe eine weitere Ausdehnung des Gummis und verursacht seine Verdichtung [durch Kompression], wodurch die Reibung des diffundierenden Gases vergrößert wird und die Gasdurchlässigkeit mit dem Druck nur noch langsam zunimmt.“

R. E. Lg.

Haigh, B. P., Flüssige Kristalle. (Engineering 106, 414, 1918.)

Statt „flüssig“ sollte man sie lieber „plastisch“ (und fest) nennen. Die Möglichkeit des Zusammenkristallisierens von festen Stoffen ist aus Tyndall's Versuchen mit einem zerschnittenen Eisblock bekannt. [War hier aber eine Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre vollkommen ausgeschlossen? Ref.]

R. E. Lg.

Kassner, G., Beitrag zur Kenntnis der Diffusion der Gase. (Arch. d. Pharm. 256, 103—105, 1918.)

Eine größere Probe Methan war in einem Kolben über Wasser aufbewahrt worden. Im Laufe der Jahre diffundierte Methan durch das Wasser nach außen und Luft dafür in den Kolben. Das Gasgemisch des Kolbens enthielt nach 5 Jahren nur noch 23,3 Proz. Methan, nach 8 Jahren 4,03 Proz., nach 17 Jahren 0,09 Proz. [Bei seinen Versuchen über die Reduktion des AuCl₃ in SiO₂-Gallerten durch Gase hat Hatschek ein verhältnismäßig schnelles Eindiffundieren der Gase in die Gallerten festgestellt. Der Versuch von Kassner würde eine erstaunlich langsame Diffusion des Methans ergeben. Vielleicht hat die von ihm erwähnte Anwesenheit von grügefärbten Organismen im Wasser das Resultat wesentlich beeinflusst. Ref.]

R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Bourion, F., u. A. Sénéchal, Ueber die Entwicklung und Oxydation des Chromihydrats in alkalischer Lösung. (Compt. rend. 1919. — Chem.-Ztg. 43, 232, 1919.)

Beim Altern wird die Lösung immer widerstandsfähiger gegen H₂O₂. R. E. Lg.

Braesco, P., Ueber gefällte amorphe Kieselsäure. (Compt. rend. 1919. — Chem.-Ztg. 43, 232, 1919.)

Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten unter 1000° ließ ihre amorphe Natur erkennen.

R. E. Lg.

Briggs, J. F., Chloraminreaktion der Eiweißkörper. (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 37, 447, 1918.)

Bei Einwirkung von NOCl -Lösung auf trockene Gelatine entsteht an der Oberfläche der Gelatine ein unlösliches Chloramin. Bei frühzeitiger Unterbrechung der Einwirkung quillt der Kern der Gelatine in Wasser noch in normaler Weise. Man hat also außen eine Chloraminhülle. Diese läßt sich wahrscheinlich für besondere Diffusionsversuche verwenden. R. E. Lg.

Hauser, O., u. H. Herzfeld, **Ueber kristallisierte Substanzen mit kolloiden Eigenschaften. Ueber die basischen Zirkonsulfate und den molekularen Zustand des Zirkonsulfats in wässriger Lösung.** (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 106, 1–8, 1919.)

A. Rosenheim gibt das unvollständige Manuskript des verstorbenen O. Hauser heraus. Es schließt im allgemeinen Teil nach einigen fehlenden Seiten mit den Worten: „Alles das sind Erscheinungen, die in der Chemie der definierten Kristalloide keine Analogien haben. So scheint wohl der Schluß gerechtfertigt, daß man es bei diesen basischen Sulfaten mit Substanzen zu tun habe, deren Moleküle trotz ihrer kristallisierten Form im wesentlichen kolloide Eigenschaften haben. Den Grund dafür finden wir in den durch die mangelnde Diffusionsfähigkeit sehr wahrscheinlich gemachten hohen Molekulargewichten. Man hat sich demnach die Verhältnisse in einer Zirkonsulfatlösung so vorzustellen, daß zunächst hydrolytische Spaltung eintritt unter sofortiger Kondensation zu komplizierten Molekülen. . . . Von diesen wurden $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_8]\text{H}_4$ und $\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}$ und $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{11}]$ > SO_4 im freien Zustand hergestellt und untersucht.“

[Immer noch begegnet man einem Erstaunen über die Möglichkeit kolloider Eigenschaften bei kristallisierten Substanzen. Aus diesem heraus braucht Rosenheim im Vorwort den Ausdruck „Halbkolloide“ für die kristallisierten Zirkoniumhydroxysulfate. — Die Anschauungen v. Weimarn's und der Nachweis von Raumgittern bei kolloiden Goldteilchen usw. durch P. Scherrer und P. Debye sind noch zu wenig bekannt geworden. Ref.] R. E. Lg.

Hevesy, G. v., **Ueber elektrolytische und kolloide Lösungen von Radioelementen.** (Akad. d. Wiss. Wien, 31. Okt. 1918. — Chem.-Ztg. 43, 203, 1919.)

Bei stark elektronegativen Elektrodenpotentialen scheidet sich wider Erwarten zuweilen mehr von den in der Flüssigkeit enthaltenen unedlen Radiometallen ab. Das tritt ein bei teilweiser kolloider Form der letzteren. Bei bloßer Berücksichtigung des in elektrolytischer Form anwesenden stimmt dagegen die Rechnung. Durch Ausfällung auf Metallflächen läßt sich der kolloide Anteil neben dem elektrolytischen quantitativ bestimmen. In destilliertem Wasser befinden sich nur 7 Proz. des ThB und 1,5 Proz. des ThC in elektrolytischer Form. Schon in $\frac{1}{1000}$ n-Säure steigen diese Gehalte auf 45 Proz. bzw. 25 Proz.

R. E. Lg.

Kaufmann, W. v., u. A. Lewite, **Ueber die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin und die quantitative Rückverwandlung von Eormalinstärke in Stärke, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Farbttons von Jodlösungen.** (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 616, 1919.)

Der Titel kündigt die Unrichtigkeit der Hypothese von Woker (Koll.-Zeitschr. 24, 74) an.

Die verschiedenen Jodfärbungen sollen durch bestimmte Atomgruppierungen in den Stärkemolekülen bedingt sein. R. E. Lg.

Kohlschütter, V., u. P. Haenni, **Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure.** (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 105, 121–144, 1919.)

Balbiano (Koll.-Zeitschr. 21, 204, 1918) hatte die Graphitsäure als eine Adsorptionsverbindung von Graphit mit dessen Oxydationsprodukten (CO , CO_2 , H_2O) aufgefaßt. Die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung sollte sich erklären aus der verschiedenen Abgabe der letzteren. Die Erhaltung der äußeren Form des Graphits bei der Bildung der Graphitsäure und diejenige der letzteren bei ihrer Reduktion zu graphitischem Kohlenstoff veranlaßte auch Kohlschütter anfangs zu einem solchen Gedanken. Jedoch mußte er diese kolloidchemische Theorie bald zugunsten einer chemischen aufgeben.

Aber für den Kolloidchemiker ist doch das von Kohlschütter für die Graphitsäurebildung als bedeutungsvoll erkannte „topochemische“ Moment von Wichtigkeit: Die Oxydationsmittellösung muß nämlich bald in das Innere des Graphits aufgenommen werden. Der chemische Angriff muß auf alle Teile gleichzeitig und aus dem Inneren heraus stattfinden. Das ermöglicht der Zusatz von HNO_3 . Bei einem Fortschritt der Reaktion von außen nach innen würde dagegen der Graphit in CO , CO_2 und H_2O übergeführt werden.

Für den eigentlichen Chemismus dieser Oxydation ist die HNO_3 ohne Bedeutung. Sie befördert nur das Eindringen z. B. des Brodie'schen Reagenzes (wahrscheinlich Chlordioxyd). „Um sich den Unterschied, den sie in dieser Beziehung gegenüber anderen Substanzen aufweist, anschaulich zu machen, braucht man nur auf kleine Häufchen von Graphit Tropfen verschiedener Flüssigkeiten fallen zu lassen. Man beobachtet dann, wie HNO_3 rapid und vollständig, H_2SO_4 bereits wesentlich weniger leicht aufgesogen wird, während wässrige, namentlich alkalische Flüssigkeiten sich ausbreiten und den Graphit auf ihrer Oberfläche schwimmen machen. Die HNO_3 spielt daher bei der Erzeugung von Graphitsäure vermutlich die gleiche Rolle, wie bei der Luzi'schen Reaktion (Ber. 24, 4085, 1891) zur Unterscheidung von Graphiten und sogenannten Graphitiden, die darauf beruht, daß ein verdampfbarer Stoff zwischen die Schuppen und noch feineren Teilchen eines Graphitstückes aufgesogen wird, und dann beim Erhitzen infolge des aus dem Innern kommenden Gasdrucks die Masse in feinsten Zerteilung auseinander drängt und so das eigentümliche Aufschwellen verursacht.“ Wahrscheinlich wird diese Benetzbarkeit durch HNO_3 vermittelt durch einen partiellen chemischen Angriff.

Die sichtbaren, scheinbar kristallinen Individuen der Graphitsäure sind keine Kristalle. [Erörterungen über die „Pseudomorphosen“ überhaupt in der Mineralogie wären hier von Interesse. Ref.] Sie sind entweder mit „Bruchstückchen gelatinöser Häutchen vergleichbar, oder sie weisen eine Dispersität von der Art der ultramikroskopischen Porosität des Tabashirs oder der Fasertonerde auf. Auf jeden Fall sind es disperse Gebilde“. Deshalb nehmen sie auch leicht Wasserdampf aus der Luft auf und geben ihn wieder leicht ab. Deshalb läßt sich auch ein Sol aus Graphitsäure gewinnen. Beim Eintrocknen nimmt dieses die Form von getrocknetem Leim an. Durch Behandlung mit Wasser ist daraus wieder ein Sol zu

gewinnen. Beim trockenen Erhitzen auf 200° scheidet sich aus Graphitsäure rußartiger Kohlenstoff unter Abgabe von CO , CO_2 und H_2O ab. Dieser besitzt die Lockerheit und Adsorbierbarkeit des Rußes. Jedoch läßt er sich leicht zu einer dichten Masse von, graphitischer Beschaffenheit pressen. R. E. Lg.

Michaelis, L., u. P. Rona, Erweiterung der Theorie des isoelektrischen Punktes. Die Konkurrenz der anderen Ionen mit den H^+ - und OH^- -Ionen bei der Fällung des denaturierten Albumins. (Biochem. Zeitschr. 94, 225, 1919.)

Die von den Verff. früher aufgebaute Theorie des isoelektrischen Punktes der amphoteren Elektrolyte und Kolloide war mit vollem Bewußtsein aufgebaut auf einer vereinfachten und gewissermaßen beschränkt einseitigen Voraussetzung. Jetzt soll diese Theorie schrittweise der Mannigfaltigkeit der wirklichen Verhältnisse mehr und mehr angepaßt werden.

Zwar hängt die Flockung des denaturierten Albumins ab von der Wasserstoffionenkonzentration. Aber andere Ionen treten mit den Wasserstoffionen in Konkurrenz. Die Wirkung der Salze ist eine doppelte: a) Verschiebung der zur Flockung günstigsten Wasserstoffionenkonzentration. Alle überhaupt verschiebenden Anionen verschieben sie zur sauren Seite, alle Kationen zur alkalischen. Die Wirksamkeit der Anionen wächst vom Cl zum CNS. Für die Kationen ist die elektrolytische Spannungsreihe der zugehörigen Metalle maßgebend. — b) Beeinflussung der überhaupt maximalen Flockung im Vergleich zu der maximalen Flockung ohne Salze im isoelektrischen Punkt. Am stärksten hemmen die Erden, weniger die Alkalien. Die Schwermetalle verstärken. Von Anionen hemmt Cl und Br. Es hemmt nicht oder verstärkt J und CNS.

Auch die reine Wirkung der H^+ - und OH^- -Ionen auf Eiweiß kann man als eine Adsorption derselben auffassen. Mit diesen Ionen treten die anderen Ionen in Konkurrenz.

„Nun ist zweifellos diese Art der Adsorption, die auf elektrischen Gegensätzen beruht, etwas ganz anderes als die mechanische Adsorption z. B. von Azeton durch Kohle. Wohl aber läßt sich nicht von der Hand weisen, daß diese Adsorption der Adsorption von Neutralsalzen, Schwermetallsalzen, Säuren und Basen durch Kohle nahesteht. Die klare Erkenntnis aller dieser Vorgänge steht und fällt mit unseren Kenntnissen von dieser noch wenig erforschten Form der Adsorption.“ Die Verff. brechen deshalb diese Eiweißuntersuchungen zunächst ab. Die einfacheren Verhältnisse bei der Adsorption an Kohle sollen vorher festgestellt werden. R. E. Lg.

Parankiewicz, J., Ueber die lichtpositive und lichtnegative Kataphorese. (Untersucht an Schwefel und Selen.) (Ann. d. Phys. [4] 57, 489 bis 518, 1918.)

Bestätigungen der Beobachtungen von Ehrenhaft. Die Fortführungsgeschwindigkeit der in N_2 oder A schwebenden S-Kugeln ist am größten bei einem Radius von 21 bis $28 \cdot 10^{-6}$ cm. Bei diesen gelblichen Teilchen ist auch die Brown'sche Bewegung am stärksten. Unter den hauptsächlich lichtnegativen Se-Teilchen finden sich gewöhnlich einige lichtpositive. Deren Beweglichkeit läßt bald nach. Wahrscheinlich werden sie durch das Licht umgewandelt. [Sehr interessant würde natürlich eine entsprechende Untersuchung hochdisperser AgBr-Teilchen sein. Ref.] Das Beweglichkeitsmaximum der licht-

negativen Se-Teilchen liegt bei einem Radius von 15 bis $16 \cdot 10^{-8}$ cm. Hier läßt die Geschwindigkeit mit der Zeit nicht nach. Ihre photophoretischen Geschwindigkeiten in A , N_2 und H_2 entsprechen auch hier den Geschwindigkeiten der Brown'schen Bewegungen im Dunkeln in diesen Gasen. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Botelho, C., Ueber ein neues Verfahren zum Nachweis von Methylenblau in Urinen und annähernde Bestimmung der in 24 Stunden ausgeschiedenen Methylenblau menge. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 291, 1918.)

Kolloidumhäutchen entziehen der Flüssigkeit das Methylenblau durch Adsorption. Eine bestimmte Anzahl solcher Blätter von bestimmter Größe wird adsorptiv mit dem Farbstoff gesättigt und zeigt so annähernd den Gehalt an. R. E. Lg.

Carnot, P., u. H. Mauban, Farbenreaktion des Steapsins auf Schichten aus Gallerte und emulgiertem Fett durch Herstellung von Kupferseifen. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 98, 1918.)

Die Gallertschichten bestehen aus 4 Proz. Agar mit etwas Stärke. Darin ist ein Neutralfett emulsionsförmig verteilt. Auf diese Schicht kommen nach dem Erstarren derselben Tropfen der auf Steapsingehalt zu untersuchenden Flüssigkeiten. (Z. B. von Darmsaft.) Nach einstündigem Verweilen im Brutofen wird die Gallertoberfläche 10 Minuten lang der Einwirkung einer konzentrierten CuSO_4 -Lösung ausgesetzt. An den Stellen des fermentativen Fettabbaus zeigen sich dann grünblaue Flecken von Kupferseife. R. E. Lg.

Crockett, A. J., u. R. B. Forster, Eine Vorrichtung zur Bestimmung kleiner Mengen von Feuchtigkeit in Gasen. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 (II), 215, 1919.)

Sie beruht auf der Ausdehnung eines Chardonnnet-Seidenfadens durch Spuren Feuchtigkeit des Gases. R. E. Lg.

Dienes, L., Studien zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Ca-, Mg- und P-Mengen in tierischen Substanzen. (Biochem. Zeitschr. 95, 131, 1919.)

Bei der Fällung des Ca als Oxalat können durch Adsorption des Ammoniumoxalats zu hohe Werte entstehen. Eine langsame Zufügung der letzteren vermindert den Fehler. Denn nun bildet sich der größte Teil des Niederschlags bei Ca-Ueberschuß. So vermochte Verf. die Adsorption auf 0,15 Proz. hinunter zu drücken.

Seltsamerweise gab bei der volumetrischen Bestimmung des Ca mit Ammoniumoxalatlösung die Benutzung von größeren Röhrchen zur Analyse höhere Werte als die Benutzung von kleinen.

Die mikrochemische Mg-Bestimmung wird in der schwach alkalischen Lösung durch Titration mit Natriumoleinatlösung vorgenommen. Der Seifenüberschuß wird an der Schaumbildung beim Einblasen von Luft mittelst einer Kapillare festgestellt. Der Umschlagpunkt ist scharf. Aber auch zu destilliertem Wasser muß man bis zur Schaumbildung eine beträchtliche Menge Seifenlösung zufügen. Die entsprechende Menge muß also bei der Analyse in Abzug gebracht werden. Von wesentlichem Einfluß ist die Schnelligkeit des Seifenzusatzes. So stieg der

Verbrauch von Seifenlösung in einem Fall bei plötzlicher Zugabe von 0,70 auf 0,79 ccm. R. E. Lg.

Dittler, E., Ueber die Anwendung kolloider Kieselsäure bei der Eisentitration. (Chem.-Ztg. 43, 262, 1919.)

Nach R. Schwarz und B. Rolfes vermag kolloide Kieselsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Manganosalz die Oxydation von Salzsäure zu Chlor völlig zu verhindern. (Chem.-Ztg. 43, 51, 1919.) Diese Wirkung wird bei der Titration des Eisens ausgenutzt. — Kaliumpermanganat und Salzsäure reagieren nach der Gleichung: $2 \text{K MnO}_4 + 16 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Bei Zufügung von Osmosil verschwindet nach und nach das freie Chlor (Jodkaliumnachweis). R. E. Lg.

Fischer, M. H., u. O. Hooker, Beobachtungen an Fehling'scher Lösung. (Intern. Sug. Journ. 21, 76, 1919; Journ. of Lab. and Clin. Med. 3, 3, 1918.)

Die zuweilen auftretenden grünen, gelben oder orangegelben Färbungen sind zurückzuführen auf kolloides Kupferoxydul verschiedenen Dispersitätsgrades. R. E. Lg.

Hart, R., Ein verbessertes Destillationsverfahren zur Bestimmung von Wasser in Seife. (Seife 3, 770, 1919.)

Die Destillation mit Xylol bereitet bei Seife Schwierigkeiten wegen Emulgierung und Schäumen. Dagegen hilft ein reichlicher Zusatz von Oelsäure. R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., u. E. H. Vogelenzang, Die gewichtsanalytische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat. (Pharmac. Weekblad 1919, 122—142.)

Bekanntlich reißt der BaSO_4 -Niederschlag manche Stoffe mit nieder. Dadurch wird die genaue Bestimmung erschwert. Die in Betracht kommenden Kristalloide haben fast alle andere Kristallform. Deshalb kommt hierfür eine Erklärung durch Mischkristallbildung nicht in Frage. Nach Versuchen mit BaSO_4 von verschiedenem Dispersitätsgrad kann die einfache Okklusion keine große Rolle spielen. Auch die Adsorptionstheorie wird abgelehnt. Denn nach R. Marc (Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 58, 1911) vermag BaSO_4 keine Kristalloide zu adsorbieren. Versuche mit fertig gebildetem BaSO_4 und verschiedenen konzentrierten Mischungen von $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ sprachen auch dagegen. [Der folgende Satz ist jedoch vielleicht etwas voreilig: „Nur bei neutral reagierenden Lösungen von FeCl_3 kamen Abweichungen vor. Diese beruhen aber ebenfalls nicht auf Adsorption.“] In den meisten Fällen nehmen die Verfasser chemische Bindungen an. R. E. Lg.

Lange, C., Ueber Jodstärkereaktion und ihre Verwendung für eine kolorimetrische Eiweißbestimmung bei Immunitätsprozessen. (Biochem. Zeitschr. 95, 46, 1919.)

Das Verfahren beruht auf der Beeinflussung der Jodstärkereaktion durch Jod chemisch bindende Stoffe. Namentlich die Eiweißkörper gehören hierzu.

„Das Gesetz, nach dem die Jodstärkereaktion in ihrer Intensität durch äußere Faktoren beeinflusst wird, lautet ganz einfach so: Der verschiedene Grad der Blaufärbung bei gleichbleibenden Mengen Jod und Stärke ist lediglich abhängig vom Lösungszustand (aber im Hinblick auf die Quellung und nicht die Teilchengröße der dispersen Phase) des Kolloidkomplexes Jodstärke, und zwar in dem Sinne, daß eine größere Löslichkeit die Reaktion zum Verschwinden

bringt und eine Annäherung an den Zustand der Ausfällung (Entquellung) sie verstärkt.“

Jodstärke ist ein elektronegatives Kolloid. Es kommt dadurch zustande, „daß das fast wasserunlösliche Jod durch Jodkali, ebenso wie die Stärke kolloid gelöst ist, in kolloider Lösung wirkt und daß man nun die Bildung des Komplexes kolloides Jod und kolloide Stärke sich nach den Gesetzen der gegenseitigen Kolloidausfällung vollzieht, wobei zwei Kolloide sich in bestimmten Mischungsverhältnissen gegenseitig ausfällen, bzw. in ihren Löslichkeitsverhältnissen beeinflussen. Ganz bestimmt ist aber zum Zustandekommen der Jodstärkereaktion kein Jodion nötig“.

In Chloroform echt gelöstes Jod gibt keine Blaufärbung mit Stärke. Solche echte Lösungen haben auch keine desinfizierende Wirkung. Letzteres gilt auch von Phenol. Deshalb wird die wässrige Lösung von Phenol trotz ihres Diffusionsvermögens durch Dialysiermembranen als eine kolloide aufgefaßt. Zuweilen vermag ja ein Eisensol auch durch gewisse Membranen hindurchzutreten.

Bei den Färbungen des Jods mit Stärke und ihren Abbauprodukten ist eine gleiche Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad festzustellen wie bei Goldsolen. R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Brouwer, H. A., Studien über Kontaktmetamorphose in Niederländ.-Ostindien. III. (Zentralbl. f. Min. 1918, 41.)

Interessant ist das Nebeneinanderbestehen von verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure und der verschiedene Dispersitätsgrad derselben in den metamorphisierten Quarzeinschlüssen in Pyroxenandesiten eines Vulkans von Sumatra: Unter dem Einfluß der Hitze werden die Ränder der einzelnen Quarzkristalle zu Glas verschmolzen. In letzterem entwickeln sich allmählich selber kleine Tridymitkristalle. R. E. Lg.

Gaubert, P., Ueber die künstliche Färbung von schraubenförmig gewundenen Sphärolithen. (Compt. rend. 167, 368, 1918.)

Beim Verdunsten einer dünnen Schicht einer Lösung von Natriumbitartrat auf einer Glasplatte wird an den sich bildenden Sphärolithen das der Mutterlauge zugesetzte Methylenblau adsorbiert. Die Sphärolithe des wasserhaltigen Salzes sind veilchenblau; diejenigen des wasserfreien Salzes rotviolett. Seltenerweise bleibt die Blaufärbung der ersteren auch bei nachträglichem Trocknen bestehen. Die Verteilungsform des Farbstoffs scheint dann also nicht mehr geändert zu werden. R. E. Lg.

Gothan, W., Ueber die Epidermien einiger Neuropteriden des Karbons. (Jahrb. d. Preuß. Geolog. Landesanst. 35, 373, 1915.)

Die zunächst rätselhafte körnige Struktur der verkohlten Blätter einiger Neuropteriden erwies sich als entstanden durch Schrumpfung des Gewebes zwischen den Adern. Es handelt sich also um Artefakte durch die Versteinerung. R. E. Lg.

Groth, P. v., Ueber den kristallisierten und den amorphen Zustand organischer Verbindungen und über die sogenannten flüssigen Kristalle. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, II, 491, 1919.)

Zur Erklärung des Wachstums der Kristalle muß man annehmen, daß die in der Lösung befindlichen Moleküle vor ihrer Aufnahme in den atomistischen Verband des Kristalls eine parallele Orientierung erfahren. Die Moleküle müssen also Richtkräfte aufeinander ausüben. Dies muß auch gelten für die sehr großen Moleküle organischer Verbindungen, wie sie die sogenannten flüssigen Kristalle bilden. Nur unterscheidet sich hier die Größe dieser Richtkräfte in der Größenordnung nicht wesentlich von den Kapillarkräften. Daher führt die Vereinigung der Moleküle meist nur zur Tropfenform, in welcher eine ausgezeichnete Richtung der einzelnen Moleküle senkrecht zur Oberfläche des Tropfens gerichtet ist, während die Adhäsion an das Objektglas eine Parallelstellung dieser Richtung (senkrecht zur Glasebene) bewirkt. Auf die gleiche Ursache sind auch die Doppelbrechung der Stärkekörner mancher Eiweißkörper, sowie die regelmäßigen Formen der Kristalloide Nägeli's und andere kristallähnliche Eigenschaften zurückzuführen. R. E. Lg.

Hissink, D. J., **Beitrag zur Kenntnis der Bodenadsorption.** (Chem. Weekblad 15, 517, 1918.)

Von austauschbaren Basen ist in den holländischen Tonböden namentlich CaCO_3 angereichert. Das ursprünglich in ihnen adsorptiv gebunden gewesene Mg, K, Na ist durch Lösungen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ verdrängt worden. R. E. Lg.

Martell, P., **Die Selbstentzündung der Kohle.** (Chem.-techn. Ind. 3, 717—719, 1919.)

Neben dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen und der Feuchtigkeit ist namentlich der Dispersitätsgrad der Kohle hierfür bestimmend. Die früher herrschende Theorie einer Wirksamkeit des sich oxydierenden Schwefelkieses muß man fallen lassen. Denn diese erfolgt viel zu langsam. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Abelin, J., **Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. I.** (Biochem. Zeitschr. 93, 128—148, 1919.)

Der Inhalt der Schilddrüsen-Follikel wird von den Physiologen einfach als „Kolloid“ bezeichnet. Das Material ist als solches nicht diffusibel. Trotz des Fehlens von Ausführungsgängen übt aber der Inhalt der Follikel im Organismus bedeutsame Wirkungen aus. Abelin geht zwar auf dieses spezielle Problem nicht ein. Aber man kann eine Antwort darauf zwischen den Zeilen lesen: Das Kolloid ist die Muttersubstanz der eigentlich wirksamen Stoffe. Diese sind Amine. Deren Diffusionsvermögen in den Geweben darf man wohl annehmen. R. E. Lg.

Appleyard, A., **Die Kohle als Reizmittel für das Pflanzenwachstum.** (Intern. agr.-techn. Rundsch. 6, 1259—1261, 1916.)

Der Titel würde nur dann berechtigt sein, wenn man die Wegnahme eines Hemmnisses als Reiz bezeichnen könnte. Denn die Kohle wirkt im Boden dadurch günstig (vgl. Prianchnikow, Rev. gén. de Bot. 1914), daß sie Giftstoffe adsorbiert. Der vor etwa 80 Jahren so häufig angewandte Zusatz von Kohle zur Gartenerde war also doch nicht unnütz. R. E. Lg.

Bang, J., **Ueber Lipämie. I.** (Biochem. Zeitschr. 90, 383—387, 1918.)

Neutralfett ist fast ausschließlich im Plasma enthalten. Dagegen sind die Formelemente des Bluts

viel reicher an Cholesterin. Dagegen ist der Gehalt an Cholesterinestern größer im Plasma.

Inwieweit sind die Lipoidstoffe an die Eiweißkörper gebunden? — Fällt man das Euglobulin durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure, so wird das Neutralfett und das im Serum vorkommende Cholesterin mit niedergeschlagen. R. E. Lg.

Bauer, E., **Ueber Agglutination.** (Biochem. Zeitschr. 83, 120, 1917.)

Die Stuber'sche Theorie, daß die höheren Fettsäuren eine spezifische Wirkung als Agglutinogene besitzen, wird weiter zu stützen gesucht. R. E. Lg.

Bauer, E., **Notiz zur Theorie des Muskelmotors.** (Biochem. Zeitschr. 94, 44—46, 1919.)

Ein vorsichtiges Zugeständnis bez. der Diskutierbarkeit der Quellungstheorie von Herzfeld und Klinger. Jedoch müßten dann erst die entgegengesetzten Angaben von K. Hürthle widerlegt sein. Jene Hypothese sei dann derjenigen von W. Pauli vorzuziehen. Bisher hatte Baur den Quellungstheorien durchaus ablehnend gegenübergestanden. R. E. Lg.

Berczeller, L., **Ueber den Fettgehalt des Blutes bei der Narkose.** (Biochem. Zeitschr. 90, 288—289, 1918.)

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Harns beim narkotisierten Menschen weist auf eine Anreicherung des Blutes an Lezithin oder andere fettsäurehaltige oberflächenaktive Lipide bei der Narkose hin. R. E. Lg.

Berg, R., **Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel. (Untersuchungen über Hämophilie.)** (Zeitschr. f. klin. Mediz. 83, Heft 5 u. 6, 1917.)

Die Verzögerung der Gerinnung des hämophilen Blutes will Verf. auf eine anormale Einwirkung des hämophilen Blutserums auf die hämophilen Blutplättchen zurückführen. R. E. Lg.

Boenheim, F., **Ueber die sekretorische Tätigkeit des Frostmagens.** (Biochem. Zeitschr. 90, 129—152, 1918.)

Lassen sich die Vorgänge der Resorption und Sekretion im Magendarmtraktus rein chemisch-physikalisch, d. h. durch Osmose, Diffusion, Imbibition, Quellung usw. erklären?

Ähnlich wie Hamburger findet auch Boenheim eine in verschiedener Richtung verschiedene Durchlässigkeit der Magenschleimhaut des Frosches: Trennt die überlebende Membran zwei Behälter mit physiologischer Kochsalzlösung, so findet eine Wanderung des Chlorions in der Richtung vom Bindegewebe zum Epithel statt. Und er findet ferner, daß diese Verschiebung z. B. durch Zusatz von etwas Pilocarpin gesteigert wird. Nun hat zwar Hamburger gezeigt, daß auch bei künstlichen zweischichtigen Membranen (Pergament - Chromateiweiß bzw. Pergament-Kollodium) eine bevorzugte Verschiebung in einer Richtung zu beobachten ist.

Aber F. Boenheim behauptet doch, daß sich die von ihm bestätigte eigenartige Permeabilität der Magenschleimhaut nicht ohne die Mitwirkung geheimnisvoller Lebensvorgänge erklären lasse: „Mag der Einfluß der Zweischichtigkeit auf die Verschiebung von Flüssigkeiten und Salzen auch ein sehr großer sein, so wird man doch nicht zugeben können, daß durch Hamburger's Experimente das Fehlen physiologischer Kräfte bei der Resorption und Sekretion lebender tierischer Membranen erwiesen ist.“ Sonst

ließe sich die Pilocarpinwirkung nicht erklären. Außerdem bleibt bei seiner Versuchsanordnung die Salzverschiebung nach einer Seite aus, wenn die Schleimhaut durch Eintauchen in kochendes Wasser abgetötet worden war. R. E. Lg.

Boenheim, F., Die Oberflächenspannung des Mageninhalts, sowie ihre Veränderung bei natürlichen und künstlichen Verdauungsversuchen. (Biochem. Zeitschr. 94, 174, 1919.)

Stalagmometerversuche ergaben bei normalem Menschenblutserum eine Oberflächenspannung von 6,4 bis 6,7. Unter pathologischen Verhältnissen wurden Schwankungen von 6,1 bis 6,9 beobachtet. Aber charakteristische Beziehungen zu den verschiedenen Krankheiten bestehen nicht. Letzteres gilt auch von der Oberflächenspannung des exprimierten Mageninhalts. U. a. hängt diese von derjenigen des Blutes ab. Untersuchungen nach Plasmonfrühstück beim selben Menschen ließen keine Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und dem erreichten Grad der (chemischen) Verdauung erkennen. Ebensowenig besteht ein Zusammenhang mit der Zeit.

Bei der peptischen Verdauung von Plasmon in vitro fällt zuerst die Oberflächenspannung. Später steigt sie wieder. Bei der tryptischen Verdauung sinkt sie dagegen immer weiter. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Anonym, Pylon. (Pharmaz. Ztg. 64, 408, 1909.)

Ein kolloides AgJ-Präparat von Riedel. Verwendbar als ungiftiges und reizloses Kontrastmittel für Röntgenaufnahmen des Harnsystems. R. E. Lg.

Belák, A., Die Wirkungsweise der Verbandstoffe in physiologisch-chemischer Hinsicht. (Biochem. Zeitschr. 96, 203, 1919.)

Ausschließlich kolloidchemische Untersuchungen. Das basische Methylenblau wird am stärksten adsorbiert von Zellstoffwatte. Dann folgen die mit Leinenfäden verunreinigte Baumwollwatte, reine Baumwolle und schließlich Gaze. Das saure Indigokarmin wird von keinem adsorbiert.

Die an sich schon etwas saure Baumwollwatte adsorbiert keine HCl, Gaze etwas, Papierwatte viel mehr. Baumwollwatte adsorbiert doppelt so viel NaOH wie Gaze, Papierwatte nochmals doppelt so viel. Eine Adsorption von sauren oder alkalischen Kaseinlösungen, peptisch oder tryptisch verdauten Kaseinlösungen oder von Blutserum ließ sich in keinem Fall feststellen. Wohl aber wurden Trypsin und Pepsin adsorbiert. Ebenso das toxinähnliche Albuminoid Rizin. Die Adsorption von Bazillen (Coli und Staphylokokkus) ist eine ziemlich starke. Gaze wirkt dabei schwächer als die anderen.

Bei der Untersuchung der Kapillarität der Verbandstoffe wird der von Liesegang (Koll.-Zeitschr. 16, 18, 1915) gemachte Einwand gegen die Vorschriften des D. A. B. bestätigt. Die Kapillarität der Baumwollwatte ist größer als diejenige der Papierwatte und Gaze. R. E. Lg.

Belák, A., Die Wirkungsweise der Streupulver in physiologisch-chemischer Hinsicht. (Biochem. Zeitschr. 96, 217, 1919.)

Die Jodpräparate: Jodoform, Jodol, Isoform wirken vorwiegend bakterizid. Kaolin, Zinkoxyd, Dermatol, Xeroform haben (neben einer gewissen bakteriziden) vorwiegend austrocknende Wirkung. Diese beiden Klassen unterscheiden sich nicht durch die Farbstoff-

adsorption. Mit Ausnahme von Xeroform und Jodol ist die Adsorption von Methylenblau und Indigokarmin überhaupt nur eine geringe. Nur die vorwiegend austrocknenden adsorbieren Eiweiß.

In vitro bewirken Zinkoxyd und Xeroform keine schnellere Verdunstung der Flüssigkeit. Deshalb glaubt Belák die wundaustrocknende Wirkung als eine sekretionsvermindernde Wirkung auf die Wunde bezeichnen zu müssen. [Genügt denn nicht die Aufnahme der Flüssigkeit durch das Pulver?] R. E. Lg.

Belin, Eine neue Art allgemeiner Chemotherapie: Die Oxydotherapie. (Compt. rend. 165, 1074—1076, 1917.)

An P. G. Unna erinnernde Anschauungen über die Bedeutung von sauerstoffabgebenden Mitteln. Auch die kolloiden Metalle sollen oxydierend wirken. R. E. Lg.

Bergmann, H., Arsenspeicherung und -ausscheidung nach Einverleibung von Salvarsan-serum- und Salvarsanwasserlösungen. (Biochem. Zeitschr. 90, 348—387, 1918.)

Da die Abelin'sche Farbreaktion auf Salvarsan im Blut viel stärker ausfällt als im Harn, folgert Bergmann: „Die Kolloidnatur des Blutes schützt Salvarsan im allgemeinen vor chemischer Beeinflussung.“ An eine Bindung des Salvarsans im Blut an Lezithin glaubt er im Anschluß an Treupel nicht. R. E. Lg.

Friedenthal, H., Absolute und relative Desinfektionskraft von Elementen und chemischen Verbindungen. (Biochem. Zeitschr. 94, 47—68, 1919.)

Die Versuche zur Schaffung von Beziehungen zum periodischen System der Elemente werden natürlich erschwert durch das verschiedene Verhalten der gleichen Ionen bei verschiedener elektrischer Ladung. Bei kolloiden Lösungen von Elementen wirkt deren Instabilität störend auf die Beurteilung.

Ein durch elektrische Zerstäubung gewonnenes Silber übertrifft alle bisher geprüften Silberverbindungen an absoluter Desinfektionskraft. Nach der Vermutung des Verf. kommt das Silber allein für den desinfektorischen Effekt der Silberverbindungen in Frage und die übrigen Bestandteile wirken nur als Ballast. Elektrisch zerstäubtes Quecksilber übertrifft das Silber an absoluter Desinfektionskraft bedeutend. Die untersuchten Quecksilberverbindungen standen ihm nach.

„Das kolloide Hg für sich wie in Verbindung mit kolloidem Ag als kolloides Amalgam hat noch durchaus nicht die Anwendung in der Heilkunde gefunden, die es als denkbar stärkstes Desinfektionsmittel verdient, zumal es nicht eiweißfällend ist und nicht reizend wirkt und ohne weiteres in die Blutbahn von Tieren sich einführen läßt. Daß die kolloiden Hg- und Amalgamlösungen wenig haltbar sind, ist ein Uebelstand, den man bei ihrer Desinfektions- und Heilwirkung überwinden oder in Kauf nehmen muß.“

In kolloider wässriger Lösung zeigen Fe, Co, Ni, Pd, Rh, Ru, Os, Ir und Pt keine desinfizierende Wirkung.

Die Wirkung auf die Kernstoffe scheint Verf. im allgemeinen wichtiger als diejenige auf die Eiweißstoffe. R. E. Lg.

Georgi, W., Studien über Serum-Ausflockung bei Syphilis. (Biochem. Zeitschr. 93, 16—33, 1919.)

Sachs und Georgi hatten eine günstige Wirkung der Cholesterinisierung der Extrakte bei ihrer Ausflockungsreaktion auf Lues im Blutserum gefunden. Georgi geht hier auf Einzelheiten ein: Abschwächung der Ausflockung durch Abkühlung, Alkalizusatz, Verminderung des NaCl-Gehalts und durch eine mehr als 5 Minuten dauernde Erhitzung zur Inaktivierung des Serums.

Bei der Reaktion des aktiven Serums scheint ein Schutzkolloid beteiligt zu sein, welches der Flockung entgegenwirkt, bzw. der Reaktion mit der für Lues charakteristischen Serumkomponente hinderlich ist. „Dem Cholesterin dürfte die Funktion zukommen, die Vergrößerung der Adsorptionskomplexe bis zur Unlöslichkeit zu steigern.“ R. E. Lg.

Heller, L., Beiträge zur Chemie der Wassermann'schen Reaktion. (Biochem. Zeitschr. 90, 166 bis 172, 1918.)

Auf Grund der Annahme, daß die Wassermann'sche Reaktion durch die leichtere Fällbarkeit des luetischen Serumglobulins verursacht wird, wurden einige eiweißfällende Mittel bezüglich Wassermann'schen Antigencharakters untersucht. Danach bindet das luetische Serum mit dem als Antigen verwendeten Ammoniumsulfat mehr Komplement als das Normalserum. Diese Differenz ist aber viel kleiner als jene, die man bei dem mit Normalextrakt ausgeführten Komplementbindungsversuche findet. Es ist also wahrscheinlich, daß das durch die leichtere Fällbarkeit des luetischen Serumglobulins hervorgerufene Globulin-Lipoid-Fällungsplus durch Adsorption oder Mitreißen des Komplementes die Komplementbindungs-differenz verursacht ist, die bei der Wassermann'schen Reaktion gefunden wurde.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Belajew, N. J., u. Goudtsow, Ueber die Elastizitätsgrenze des Stahls. (Stahl u. Eisen 37, 375, 1917.)

Glüht man einen Stahl von mittlerem C-Gehalt bei nur 740—850°, so wird die Bruchfestigkeit geringer. Statt der lamellaren findet man dann eine punktförmige Dispersität des Perlits. R. E. Lg.

Coulson, J., Der elektrolytische Pökelungsprozeß und seine Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl. (Journ. of the Franklin-Inst. 184, 804, 1917.)

Federn aus Stahl, die nur einige Sekunden einem Säure- oder einem elektrolytischen Bad ausgesetzt waren, werden bekanntlich sehr leicht brüchig. Das ist durch die hierbei erfolgende Adsorption von Wasserstoff bedingt. R. E. Lg.

v. Escher, W., Die Aufarbeitung der Tonerde in der Aluminiumindustrie unter besonderer Berücksichtigung des Drehrohrofens. (Chem.-Ztg. 42, 353, 1918.)

Beim Naßverfahren nach Bayer muß man für eine sorgfältige Ausfällung des Tonerdehydrats aus der Aluminatlösung sorgen. Zufügung von Impftonerde beschleunigt diese Abscheidung des $Al(OH)_3$. R. E. Lg.

Fraenkel, W., Ueber die Bildung großer Kristalle in Stangen und Drähten aus Zink. (Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 302, 1917.)

Zuweilen bestand ein bis 13 mm ausgezogener Zinkdraht, der zwecks weiterer Bearbeitung einer Erwärmung unterzogen worden war, im ganzen Querschnitt aus einem einzigen Kristall. Weshalb bilden sich solche bei der Rekristallisation nicht immer? Fraenkel schließt sich der Ansicht des Ref. an, „daß es sich bei den meisten Drähten um Kristallisationsbehinderung durch geringe Mengen wässriger Verunreinigungen, ev. solche kolloider Natur, handeln könne.“ R. E. Lg.

Ludwik, P., Ueber die Aenderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temperatur. (Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 232, 1916.)

Grundsätzlich gestatten die meisten einfachen Festigkeitsproben eine näherungsweise der jeweiligen inneren Reibung der Metalle, da Zug-, Druck- und Torsionsdiagramme aus einer einzigen, den betreffenden Stoff charakterisierenden Kurve, der „Fließkurve“ ableitbar sind. Da jedoch die Aufnahme ganzer Deformationsdiagramme bei höheren Temperaturen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, benutzte Ludwik zur Ermittlung der inneren Reibung Härte-, und zwar Kugeldruckproben.

Bei den untersuchten Metallen (Sn, Bi, Cd, Pb, Zn, Sb, Al, Cu) erwies sich die Abnahme der inneren Reibung mit steigender Temperatur als eine ziemlich stetige. Die durch allotropische Umwandlungen bewirkten Unstetigkeiten sind unbedeutend (viel geringer als bei Fe und Ni).

Die Veränderung der inneren Reibung mit der Temperatur ist auch dann bei den verschiedenen Metallen keine ganz gleichartige, wenn man die Diagramme auf Grund „homologer Temperaturen“ anfertigt, d. h. solcher, welche im gleichen Verhältnis zur absoluten Schmelztemperatur stehen.

Die innere Reibung ist bei Schmelzbeginn noch 10 Proz. bei Sn und Bi, 2 Proz. bei Cd, 7 Proz. bei Pb, 1,5 Proz. bei Zn von derjenigen bei Zimmertemperatur. Erst beim Schmelzen erfolgt ein plötzlicher Abfall. Die innere Reibung des festen Metalls geht also bei Atmosphärendruck beim Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand unstetig in die Viskosität der Schmelze über. R. E. Lg.

Schlötter, M., Galvanische Verzinkung, mit besonderer Berücksichtigung der Glanzverzinkung. (Metall 1917, 138 u. 151.)

Hierbei hat sich besonders der Zusatz von kolloiden oder kapillaraktiven Stoffen bewährt. Die galvanische Glanzverzinkung hat vor der Feuerverzinkung den Vorteil größerer Haftintensität. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Nowak, A., Zur Transparenz der Porzellanmassen. (Sprechsaal 51, 229, 1918.)

Neben der Zusammensetzung spielt auch der Dispersitätsgrad des Ausgangsmaterials eine große Rolle. Bei zwölfstündiger Mahldauer ist keine Transparenz zu erzielen. Die Biskuit- und Puppenkopffabriken mahlen ihre Massen bis zu 100 Stunden. Bei Massen, welche glasiert werden sollen, ist allerdings eine derart lange Mahldauer ausgeschlossen, weil sie Glasurrisse verursachen würde. R. E. Lg.

d) Photographie

Albert, A., Glykol als Glycerinersatz beim Lichtdruck. (Phot. Korresp. 54, 175, 1917.)

Glykol läßt sich sehr gut zum Feuchten der Lichtdruckplatten benutzen. Sie halten sich tonfrei. Auch zur Herstellung der Walzenmasse ist es verwendbar.

R. E. Lg.

Christensen, Ein neues Verfahren. (Photo-Woche 7, Heft 23, 1917.)

Eine mit Amylacetat oder einer Mischung desselben mit Isobutylalkohol bereitete Bromsilberkollodiumschicht würde vor der Entwicklung nach dem Trocknen undurchlässig für wässrige Lösungen sein. An den belichteten und entwickelten Stellen ist sie permeabel. So färben sich z. B. mit organischen Farbstoffen nur die metallisches Silber enthaltenden Stellen. (Das Verfahren müßte sich auch für Aetzzwecke verwenden lassen.)

R. E. Lg.

Florence, Ueber die Tonung von Auskopierpapierbildern mittelst Selen oder Tellur. (Atelier d. Phot. 24, 82, 1917.)

Während bei der Goldtonung das Silberbild chemisch verändert, d. h. teilweise durch Gold ersetzt wird, findet beim Tönen mit Selen und Tellur keine nachweisbare Reaktion mit dem Silber statt. Selen und Tellur lagern sich nur an dieses an. R. E. Lg.

Hodgson, M. B., Die physikalischen Kennzeichen des Elementarkorns einer photographischen Platte. (Journ. of the Franklin-Inst. 134, 705, 1917.)

Die Reduktion des belichteten Bromsilberkorns durch den Entwickler beginnt meist von mehreren Stellen aus. Denn es können auch seitlich und unten Belichtungskeime gebildet worden sein durch Lichtstrahlen, welche von benachbarten Körnern reflektiert wurden. Wurde die Entwicklung für das betr. Korn zu früh unterbrochen, so haben sich die um die einzelnen Keime ausgebreiteten Silberhöfe noch nicht vereinigt. [Das kann bei ungenauem Zusehen den Eindruck einer Dispersitätserhöhung, etwa einer Zerstäubung erwecken. Ref.] Das metallische Silber bildet nicht immer eine scharfe Pseudomorphose nach dem ursprünglichen Bromsilberkorn. Es müssen also Verlagerungen während der Entwicklung möglich sein. [Nach der Theorie von W. Ostwald ist dies nicht wunderlich, da das naszierende Silber vor der Anlagerung intermediär übersättigt gelöst war. Ref.] Derartige Verlagerung hatte W. Scheffer 1907 während des Entwicklungsvorgangs unter dem Mikroskop studieren wollen. Er sah stielartige Gebilde aus dem Korn herauswachsen. Zuweilen kamen diese in Berührung mit benachbarten Körnern und gaben dann zu deren Reduktion Anlaß. Scheffer hatte äußerst dünn gegossene Schichten zu dieser Untersuchung benutzt. Hodgson bezeichnet das als eine ungewöhnliche Versuchsanordnung. Beim Eintrocknen der sehr dünnen Schicht auf dem Glase entstünden ungewöhnlich hohe Spannungen. Beim Wiederaufquellen der Gelatine im Entwickler machten sich deren Nachwirkungen an dem Silberkorn bemerkbar, welches viel weniger resistent dagegen sei als das kristalline Bromsilber. Bei normaler Schichtdicke sei deren Elastizität genügend, um die Entstehung feinsten Kanälchen oder Spalten, welche das Scheffer'sche Phänomen veranlassen, zu verhindern. [Nach Ansicht des Ref. sind die ungewöhnlichen Verhältnisse bei Scheffer's Versuch auch in der außerordentlich starken Belichtung zu suchen. Seine Gebilde sind typisch unvollkommene Pseudomorphosen. Vgl. Liesegang „Vom Malachit“, Koll.-Zeitschr. 19, 52, 1916.] R. E. Lg.

Huse, K., Das photographische Auflösungsvermögen. (Journ. of the Franklin-Inst. 185, 277, 1918.)

Natürlich müssen zwei nebeneinanderliegende Striche, welche noch voneinander unterschieden werden können, um so weiter voneinander entfernt sein, je größer das ursprüngliche Korn des Silberhaloids ist. Neben der Farbe des zur Aufnahme benutzten Lichtes (ein Minimum der Auflösbarkeit im Grün) spielt aber auch der Entwickler eine Rolle. Die Werte schwanken beim Wechsel des Entwicklers zwischen 1 und 1,5. [Das bedeutet eine Aenderung des Dispersitätsgrades des Korns. Darauf hatte schon V. Schumann hingewiesen: Eine Vermehrung des KBr-Gehalts des Entwicklers vermindert das Auflösungsvermögen sehr. Vgl. R. E. Liesegang, Photogr. Physik, Leipzig 1899, 26. Eine intermediäre Lösung des AgBr ist dafür verantwortlich zu machen. Ref.] R. E. Lg.

König, E., Eine neue Methode der Sensibilisierung. (Phot. Rundsch. 54, 257, 1917.)

„Ein angefärbtes Bromsilberkorn ist aufzufassen als eine Adsorptionsverbindung zwischen Bromsilber und Farbstoff. Diese Verbindung kann nur in einer wässrigen Lösung entstehen, in der die Gelatine genügend aufzuquellen vermag.“ In einem Bad mit 90 Proz. Alkohol tritt keine Sensibilisierung mehr ein. Wohl aber, wenn man die Platte nachträglich noch einmal mit Wasser anfeuchtet. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., Rätsel der physikalischen Entwicklung. (Phot. Rundsch. 55, 350, 1918.)

Das naszierende Silber ist dabei wahrscheinlich zuerst in molekularer Form verteilt und deshalb diffusionsfähig in Gelen. Diese, 1894 vorgetragene Theorie (Photochem. Studien I, 41) wird den Ansichten von A. Gutbier (Koll.-Zeitschr. 20, 196, 1917) und R. Zsigmondy (Kolloidchemie, 2. Aufl., 161, 1918) entgegengesetzt, welche mit einer erheblichen Verzögerung der Reduktion selbst durch Anwesenheit von Schutzkolloiden rechnen. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., Grundlagen einer neuen Art der Photographie? (Phot. Ind. 1918, 465.)

Anregung zur Ausnutzung der Ehrenhaft'schen Photophorese von hochdispersen Teilchen in Gasen zu einem photographischen Aufnahmeverfahren. R. E. Lg.

Nietz, A. H., u. K. Huse, Die Sensitometrie der photographischen Verstärkung. (Journ. of the Franklin-Inst. 185, 389, 1918.)

Es werden auch jene Fälle behandelt, in welchen das Negativ nach der Nachbehandlung dem Auge mit verminderten Kontrasten erscheint, während sich die Kontraste beim Kopieren als gesteigert erweisen. Und umgekehrt. Ersteres tritt oft dann ein, wenn das Silber zu Brom- oder Chlorsilber gebleicht und dann wiederentwickelt wurde. Nach Ansicht des Ref. sollte dann chemisch nichts verändert sein (wenn man von Anlagerungen von gefärbten Oxydationsprodukten des Entwicklers absieht). Es kann sich dann wohl nur um eine Dispersitätsänderung innerhalb des Korns handeln. Im Anschluß an die Arbeit von Hodgson wäre es sehr interessant, wenn die Formänderungen des Korns (namentlich nach mehrfacher Wiederholung des Verfahrens) einmal mikroskopisch untersucht würde. Auch die Farbänderung von wiederentwickelten farbigen Chlorsilberbildern sollte in dieser Hinsicht studiert werden. R. E. Lg.

Renger-Patzsch, R., Das Erythrosin als Sensibilisator für Kohle- und Gummidruck. (Der Photograph 27, 137, 1917.)

Meisling hat die interessante Beobachtung gemacht, daß gewisse Anilinfarben, z. B. Auramin und Erythrosin bei der Belichtung der Gelatine ihre Lös-

lichkeit in heißem Wasser nehmen. Sie können also statt der Bichromate für die Sensibilisierung der Kohle- und Gummidruckpapiere verwandt werden. Die Erythrosin-Gelatineschicht ist allerdings nur im feuchten Zustande lichtempfindlich. Beim Kopieren muß man also das Negativ durch ein zwischengelegtes Zelluloidblatt schützen. Im Gegensatz zu den chromierten Schichten tritt beim längeren Lagern im Dunkeln keine Gerbung ein. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezial-Präparate. Von E. Merck. 2. Auflage. (Darmstadt 1919.)

Wichtig für die Adsorptionstherapie sind die hierin gegebenen Prüfungsvorschriften für sterilisierten Bolus (auch in Verbindung mit Choleval u. a.), Carbo medicinalis, Incarbon (d. h. die sogenannte kolloide Kohle). R. E. Lg.

Chlorkalzium. Die Verwendung von Chlorkalzium bei der Ernährung von Tieren und Menschen. Von A. Stutzer. (Verlag von P. Parey, Berlin 1919.)

Die Kalktherapie ist in den letzten Jahren Mode geworden. Auch Stutzer predigt sie, namentlich für das Vieh. Seine Erfolge mit CaCl_2 -Zugabe bei kalkarm ernährten Tieren (z. B. bei Verwendung von Futter von auffallend kalkarmem Boden) sind verständlich. Bei Ernährung mit genügend kalkreichem Futter ist aber wohl kaum so viel Erfolg durch weitere Kalkgaben zu erhoffen, wie es Stutzer bei seiner Verallgemeinerung zu erhoffen scheint. Bei der Rachitis-erklärung ist Ref. bedenklich wegen der Erwägungen, welche er in seinen „Beiträgen zu einer Kolloidchemie des Lebens“ machte. Die Volksmedizin ist in sehr vielen Fällen (besonders auch kolloidchemischer Art) der Schulchemie so weit vorausgeeilt, daß sie sicher die so leicht zugänglichen Kalksalze längst zur Verwendung gezogen hätte. R. E. Lg.

Merck's Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. Von A. Beythien und E. Dreßler. 6. Auflage. (Verlag von G. A. Gloeckner, Leipzig 1919.) 555 S., geb. M. 20.—.

Ein ausgezeichnetes Nachschlagebuch für die im Handel vorkommenden Natur- und Kunsterzeugnisse unter besonderer Berücksichtigung der chemisch-technischen Fabrikate, der Farb-, Drogen- und Mineralwaren. Das Inhaltsverzeichnis enthält 5000 Namen. Der Kolloidchemiker findet darin u. a. die Schutzkolloide liefernden Drogen usw. angeführt. R. E. Lg.

Notizen.

Bei der Rostocker Jubiläumsfeier wurde u. a. Prof. G. Bredig in Karlsruhe zum Ehrendoktor ernannt.

An der Technischen Hochschule in Karlsruhe wurde dem a. o. Professor Dr. König ein Lehrauftrag über Kolloidchemie erteilt.

Dr. Lüppo-Cramer tritt als technischer Direktor in die Firma Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München.

Geheimrat Prof. Dr. Kunz-Krause wurde zum Mitglied des Reichsgesundheits-Rates ernannt.

Dr. A. Galecki, Dozent der Universität in Krakau, wurde zum a. o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Posen ernannt.

Die Royal Society in London hat die Copley-Medaille Prof. W. M. Bayliss für seine Beiträge zur allgemeinen Physiologie und Biophysik verliehen.

J. W. Mc Bain wurde zum Inhaber des neuen, von Lord Levershulme (Lever Bros.) gestifteten Lehrstuhls für physikalische Chemie an der Universität Bristol berufen.

Jean Perrin, Professor für physikalische Chemie an der Sorbonne, Paris, wurde von der Universität Manchester der Titel Doctor of Science ehrenhalber verliehen.

Die Forschungsvereinigung der britischen photographischen Firmen wird von Dr. H. S. Allen geleitet. Das Laboratorium untersteht dem Direktor Dr. R. E. Slade. Die Forschungen erstrecken sich auf die Eigenschaften der Silberhaloide, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gelatine und anderen Kolloiden, photochemische Reaktionen, Kolloidchemie und die Theorien der Farbenphotographie.

Angesichts der immer weiter und sprunghaft steigenden Kosten für Druck und Papier — die auch dieses Mal wieder eine kleine Erhöhung des Abonnementspreises bedingen — ist es in Zukunft nicht mehr möglich, die Beiträge in der „Kolloid-Zeitschrift“ zu honorieren. Dagegen soll von Bd. 26 ab die Zahl der bisher kostenlos gelieferten Sonderabdrucke von 25 auf 50 Stück erhöht werden.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- J. Nordlund: Untersuchungen und Bildungsmechanismus usw. von Quecksilber-Hydrosolen.
- Sven Odén: Die automatisch-registrierende Sedimenttiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloid-chemische Probleme.
- J. Lifschitz und G. Beck: Zur Optik disperser Systeme, IV.
- H. Lüers und Wo. Ostwald: Zur Kolloidchemie des Brotes, IV.
- H. Sentleben und E. Benedict: Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstofflammen als trübe Medien.
- Wa. Ostwald: Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen:
- M. O. Hooker und M. H. Fischer: Ueber die Quellung und „Lösung“ von Aleuron.
- F. Kirchhof: Zur Frage der Heißvulkanisation des Kautschuks.
- R. Zsigmondy: Zur Aufklärung
- R. Keller: Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. van Rossem: Untersuchungen des Niederländischen Staatl. Kautschukprüfungs-Amtes, Teil V, VI, VII.
- J. Spek: Experimentelle Beiträge zur Kolloidchemie der Zellteilung
- A. Nathansohn: Ueber kapillarelektische Vorgänge in der lebenden Zelle.
- Wo. Ostwald: Ueber die Elektrolytfällung des Kongorubins.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.—

Ueber die Quellung und „Lösung“ von Aleuron.

Von Marian O. Hooker und Martin H. Fischer¹⁾.

(Aus dem Joseph-Eichberg-Laboratorium für Physiologie an der Universität in Cincinnati, U. S. A.)

(Eingegangen 22. August 1919. Abgesandt September 1916.)

I. Einleitung.

Die vorliegende Mitteilung über Quellung und „Lösung“ des Aleurons ist die erste einer Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand. Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur nach früheren Arbeiten über das Verhalten dieses Körpers blieb erfolglos.

Die in folgenden Zeilen mitgeteilten Versuche sind in zweifacher Hinsicht von Interesse. Sie gliedern sich erstens dem bereits bekannten Tatsachenkreis über die Wasserabsorption verschiedener Eiweißkörper ein, der durch die Arbeiten F. Hofmeister's, K. Spiro's, Wo. Ostwald's, Wo. Pauli's, W. B. Hardy's, M. H. Fischer's, Fred Upson's und ihrer Mitarbeiter geschaffen wurde; zweitens aber vermehren sie die nur beschränkte Zahl der bisherigen Untersuchungen über die kolloidchemischen Eigenschaften der pflanzlichen Proteine. Ueber diesen Gegenstand liegen gegenwärtig nur die Mitteilungen T. B. Wood's und W. B. Hardy's²⁾ über die „Kohäsion“ von Weizengluten und seiner Tendenz zum „Zerfall“ und zur „Lösung“ in verdünnten Säuren, Salzen usw., sowie die jüngeren Untersuchungen F. W. Upson's und J. W. Calvin's³⁾ vor, welche die Quellung und Schrumpfung des nämlichen Körpers behandelten. Obwohl die Untersuchungen der beiden Gruppen von Autoren

einander enge berühren, so betreffen sie doch zwei ganz verschiedene Probleme. Im Lichte unserer gegenwärtigen Vorstellungen über Kolloidchemie beschäftigen sich erstere hauptsächlich mit den Aenderungen des Dispersitätsgrades eines pflanzlichen Eiweißkörpers, letztere hingegen mit seinen Hydratationsänderungen. Wenngleich die beiden Vorgänge häufig miteinander verknüpft sind, so sind sie doch, wie M. H. Fischer⁴⁾ bei seinen Untersuchungen an der Gelatine gezeigt hat, nicht identisch.

II. Versuchsmethodik.

Um einen Einblick in die allgemeinen Eigenschaften eines „natürlichen“ Aleurons zu gewinnen, untersuchten wir das leicht erhältliche Handelspräparat. Bekanntlich ist dieses eine Mischung mehrerer Eiweißkörper. Die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse sind demnach nicht als Wirkungen verschiedener äußerer Bedingungen auf einen einzigen Eiweißkörper, sondern vielmehr als die Summe jener Bedingungen auf mehrere zu werten. Unsere Versuche wurden, wie dies bereits bei früheren Untersuchungen anderer Eiweißkörper geschah, derart ausgeführt, daß abgewogene Mengen (1 g) trockenem Aleurons in kalibrierte Röhren (von 19 mm Durchmesser) eingebracht wurden, welche eine konstante Flüssigkeitsmenge enthielten (40 ccm). Die Höhe des Bodensatzes des Aleurons war dann ein Maß seines Quel-

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

²⁾ T. B. Wood und W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B, 81, 38 (1908).

³⁾ Fred W. Upson und J. W. Calvin, Personal Communication 1914; Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1295 (1915).

⁴⁾ M. H. Fischer, Science 42, 223 (1915), Koll.-Zeitschr. 17, 1 (1915).

lungsgrades. Um die Menge des in „Lösung“ gegangenen Proteins zu bestimmen, wurden von der überstehenden Flüssigkeit 20 ccm abpipettiert und das darin enthaltene Eiweiß durch Zusatz einer bestimmten Menge (10 ccm) einer Standardlösung von Phosphor-Wolframsäure⁵⁾ gefällt.

Nach Einbringen des Aleurons in die verschiedenen Lösungen wurde der Inhalt der Eprouvetten durch längeres Schütteln gründlich gemischt und darauf geachtet, alle Proben in genau der gleichen Weise zu behandeln. Gleich den meisten Kolloidreaktionen erfordern Quellung und Lösung des Aleurons eine gewisse Zeit. Wo nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Messungen auf eine Zeit von 18 Stunden nach der Mischung. Da unsere Versuche bloß vergleichender Natur waren, erachteten wir es als genügend, die Unterschiede in den Beträgen des „gelösten“ Proteins unter verschiedenen Umständen durch die photographische Wiedergabe der nach quantitativer Fällung des gelösten Proteins durch Phosphorwolframsäure gebildeten weißen Niederschläge anzudeuten.

III. Versuchsergebnisse.

1. Wenn von den niedrigsten Konzentrationen abgesehen wird, so quillt Aleuron in irgend einer Säurelösung stärker, als in destilliertem Wasser. Dies zeigt Tabelle I. Die Zahlen in den Kolonnen sind entsprechend der Reihenfolge in der tatsächlichen Ausführung der Versuche von oben nach unten zu lesen. Unter Berücksichtigung kleiner, durch ungleichmäßiges Absetzen usw. verursachten Abweichungen, sind

⁵⁾ Tsuchiya's Reagens (Zentralbl. f. inn. Med. 29, 105, 1908). 1,5 g Phosphorwolframsäure + 5 ccm konz. Salzsäure, mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

auch die in einer Horizontalreihe stehenden Werte vergleichbar.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß bei „starken“ Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄) jede Zunahme ihrer Konzentration zunächst auch



Fig. 1



Fig. 2

eine Zunahme der Quellung zur Folge hat; von einem gewissen Punkte an aber bewirkt Erhöhung der Säurekonzentration eine Verminderung der Quellung. Die Fig. 1 und 2,

Tabelle I.
Säuren.

Konzentration	Höhe der Niederschlagsmenge in mm nach 18 Stunden in					
	Salz-	Salpeter-	Schwefel-	Milch-	Ameisen-	Wein-
				Säure		
40 ccm H ₂ O (Kontrolle)	24	25	25	25	25	25
1 ccm 1/10 norm. Säure + 39 ccm H ₂ O	22	23	23	24	22	23
2 „ „ „ + 38 „ „	37	33	24	34	31	25
3 „ „ „ + 37 „ „	44	40	26	38	37	29
4 „ „ „ + 36 „ „	49	42	26	41	38	33
5 „ „ „ + 35 „ „	48	39	26	44	39	35
7 1/2 „ „ „ + 32 1/2 „ „	45	34	25	47	43	40
10 „ „ „ + 30 „ „	40	29	25	48	45	44
15 „ „ „ + 25 „ „	34	25	25	49	45	46
20 „ „ „ + 20 „ „	31	25	26	53	47	48
30 „ „ „ + 10 „ „	28	25	26	55	50	50
40 „ „ „	27	25	26	55	50	50



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

welche eine photographische Wiedergabe der mit Salz- und Schwefelsäure angestellten Versuche sind, veranschaulichen dieses Verhalten besser, als dies viele Worte vermögen. Bei „schwachen“ Säuren (Milch-, Ameisen- und Weinsäure) ist, innerhalb der in unseren Versuchen angewendeten Konzentrationen, mit fortschreitender Konzentrationszunahme nur fortschreitende Quellung zu beobachten. Fig. 3 zeigt das Verhalten bei Milchsäure.

Tabelle I bestätigt auch schon früher bekannte Befunde, welche zwar schon oft betont wurden, aber doch vielfach nicht die entsprechende Beachtung gefunden haben; namentlich wird in Betrachtungen über die Säureintoxikation im lebenden Organismus häufig über die einfachen Tatsachen der Säurewirkung auf gewöhnliche Eiweißkörper hinweggegangen. Die Tabelle zeigt deutlich, daß der Quellungsgrad nicht allein von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. So bewirkt Schwefelsäure, die in verdünnter Lösung nahezu die gleiche Menge von H-Ionen abdissoziiert wie Salz- oder Salpetersäure, eine nur um wenig stärker Quellung als destilliertes Wasser. Andererseits erweisen sich schwach dissoziierte Säuren, wie Milch-, Ameisen- oder Weinsäure, was die Quellung anbelangt, fast ebenso wirksam wie Salzsäure. Wie die Endglieder dieser Reihen zeigen, gibt es Konzentrationen, in welchen der quellungsfördernde Einfluß dieser „schwachen“ organischen Säuren auf Aleuron jenen von optimalen HCl-Konzentrationen übertrifft.

Wir wollen nur diese Quellungswirkung der Säuren mit ihrer lösenden Kraft auf Aleuron vergleichen. Die Niederschlagsmengen, die aus gleichen Mengen der überstehenden Flüssigkeit in den verschiedenen Röhrchen durch Zusatz einer Standardlösung von Phosphor-Wolframsäure erhalten wurden, sind aus den Figuren 4, 5 und 6 zu ersehen, welche den Figuren 1, 2 und 3 der Parallelserien entsprechen. Wir ersehen aus Fig. 4, daß mit fortschreitender Salzsäurekonzentration auch die in Lösung gehende Eiweißkonzentration zunimmt, und zwar auch dann, wenn das Quellungsoptimum überschritten ist. Schwefelsäure (Fig. 5) wirkt ähnlich, aber nur nicht so energisch wie Salzsäure. Bei Milchsäure (Fig. 6) bleibt die gelöste Eiweißmenge trotz der mit der Konzentration zunehmenden Quellung, praktisch konstant. Es ist von Interesse, die Höhe des Eiweißniederschlags in der letzten Röhre der Fig. 6 mit der Höhe des Niederschlages in der entsprechenden Röhre der Fig. 4 zu vergleichen. Obwohl



Fig. 7



Fig. 8



Fig. 9



Fig. 10

hier die Salzsäure bereits quellungshemmend wirkt, hat sie doch eine bedeutendere Lösungskraft als Milchsäure.

Wir erkennen weiter aus Tabelle I, daß die niedersten Säurekonzentrationen zu einer kleinen Verminderung der Quellung, im Vergleich zu jener in Wasser, führen. Dieser quellungshemmende Einfluß niederer Säurekonzentrationen ist noch deutlicher aus Tabelle II und Fig. 7 zu ersehen.

Tabelle II.
Säuren.

Konzentration	Höhe der Niederschlagsmenge in mm nach 18 Stunden in	
	Salzsäure	Salpetersäure
40 ccm H ₂ O (Kontrolle)	24	24
0,1 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Säure + 39,9 ccm H ₂ O	24	24
0,2 " " " + 39,8 " "	23	24
0,3 " " " + 39,7 " "	22	24
0,4 " " " + 39,6 " "	23	24
0,5 " " " + 39,5 " "	23	24
0,75 " " " + 39,25 " "	23	22
1 " " " + 39 " "	23	21
2 " " " + 38 " "	36	30
3 " " " + 37 " "	42	35
4 " " " + 36 " "	46	38
5 " " " + 35 " "	46	38

2. Wie schon früher beim Fibrin und anderen Eiweißkörpern bemerkt wurde, wird auch die Säurequellung des Aleurons durch Zusatz verschiedener Salze herabgesetzt. Wie aus Tabelle III und Fig. 8, die sich auf Kochsalz beziehen, ersichtlich ist, läuft die Quellungshemmung der Salzkonzentration parallel.

Während aber die Quellung durch Zusatz steigender Natriumchloridmengen herabgesetzt erscheint, wird die „Löslichkeit“ des Aleurons dadurch gesteigert, wie dies an den immer massiger werdenden Niederschlägen (Fig. 9) zu erkennen ist.

3. Alle Salze (mit einer noch zu erwähnenden Ausnahme) vermindern die Säurequellung des Aleurons, jedoch erweisen sich gewisse Salze in dieser Hinsicht wirksamer als andere. Die relative Wirkung von Salzen mit gemeinsamer Base, aber verschiedenem Säureradikal, ist aus Tabelle IV und Fig. 10 zu ersehen. Bei der gewählten Konzentration läßt sich die Wirksamkeit der verschiedenen Säureradikale nach folgender aufsteigenden Reihenfolge ordnen: Chlorid < Bromid < Nitrat < Jodid < Azetat < Rhodanid < Tartrat < Zitrat.

Die große Wirksamkeit des Zitrates ist in hohem Maße der Neutralisation der Säure zuzuschreiben.

Tabelle III.
Säure + Natriumchlorid.

Konzentration										Höhe der Niederschlagsmenge in mm nach 18 Stunden
40 ccm	H ₂ O	(Kontrolle)	24
5 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	35 ccm	H ₂ O	44
5 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	0,1 ccm	$\frac{1}{1}$ mol. NaCl	+	34,9 ccm	H ₂ O	.	.	38
5 "	"	+	0,2 "	"	+	34,8 "	"	.	.	37
5 "	"	+	0,3 "	"	+	34,7 "	"	.	.	34
5 "	"	+	0,4 "	"	+	34,6 "	"	.	.	32
5 "	"	+	0,5 "	"	+	34,5 "	"	.	.	31
5 "	"	+	0,75 "	"	+	34,25 "	"	.	.	29
5 "	"	+	1 "	"	+	34 "	"	.	.	27
5 "	"	+	1,25 "	"	+	33,75 "	"	.	.	26
5 "	"	+	1,5 "	"	+	33,5 "	"	.	.	28
5 "	"	+	2 "	"	+	33 "	"	.	.	28

Tabelle IV.
Säure + Kaliumsalze.

40 ccm	H ₂ O	(Kontrolle)	25
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	36 ccm	H ₂ O	51
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	0,1 $\frac{1}{1}$ mol.	K- Chlorid	+	35,9 ccm	H ₂ O	.	.	46
4 "	"	+	0,1 "	K- Bromid	+	35,9 "	"	.	.	46
4 "	"	+	0,1 "	K- Nitrat	+	35,9 "	"	.	.	45
4 "	"	+	0,1 "	K- Jodid	+	35,9 "	"	.	.	43
4 "	"	+	0,1 "	K- Azetat	+	35,9 "	"	.	.	42
4 "	"	+	0,1 "	K- Rhodanid	+	35,9 "	"	.	.	41
4 "	"	+	0,1 "	K- Tartrat	+	35,9 "	"	.	.	38
4 "	"	+	0,1 "	K- Zitrat	+	35,9 "	"	.	.	23

Tabelle V.
Säure + Chloride.

40 ccm	H ₂ O	(Kontrolle)	24
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	36 ccm	H ₂ O	53
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	0,1 ccm	$\frac{1}{1}$ mol. Fe Cl ₃	+	35,9 ccm	H ₂ O	.	.	57
4 "	"	+	0,1 "	Al ₂ Cl ₃	+	35,9 "	"	.	.	52
4 "	"	+	0,1 "	NH ₄ Cl	+	35,9 "	"	.	.	49
4 "	"	+	0,1 "	Na Cl	+	35,9 "	"	.	.	47
4 "	"	+	0,1 "	Cu Cl ₂	+	35,9 "	"	.	.	47
4 "	"	+	0,1 "	Mg Cl ₂	+	35,9 "	"	.	.	46
4 "	"	+	0,1 "	Ca Cl ₂	+	35,9 "	"	.	.	45
4 "	"	+	0,1 "	Sr Cl ₂	+	35,9 "	"	.	.	44

Tabelle VI.
Säure + Nichteлектроlyte.

40 ccm	H ₂ O	(Kontrolle)	25
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	36 ccm	H ₂ O	48
4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. HCl	+	0,1 ccm	$\frac{2}{1}$ mol. Harnstoff	+	35,9 ccm	H ₂ O	.	.	48
4 "	"	+	0,1 "	Methylalkohol	+	35,9 "	"	.	.	48
4 "	"	+	0,1 "	Aethylalkohol	+	35,9 "	"	.	.	48
4 "	"	+	0,1 "	Dextrose	+	35,9 "	"	.	.	49
4 "	"	+	0,1 "	Saccharose	+	35,9 "	"	.	.	49

Die entsprechende Wirksamkeit verschiedener Salze mit gemeinsamem Säureradikal und verschiedener Base bei gleicher Konzentration ist aus Tabelle V und Fig. 11 ersichtlich. Vom Ferrichlorid abgesehen vermindern alle die Säurequellung. Aufsteigend geordnet ergibt sich folgende Reihe:

Eisen < Aluminium < Ammonium < Natrium < Kupfer < Magnesium < Kalzium < Strontium.

Fig. 12 und 13 illustrieren die Wirkung der beiden Salzreihen auf die Löslichkeit des Aleurons in Säure. Sie zeigen, daß der Einfluß verschiedener Säureradikale auf die gelöste Eiweißmenge sehr gering ist. Andererseits scheinen Basen des Aleurons wie Magnesium, Strontium und Kalzium die Lösung deutlich zu begünstigen, obgleich diese Salze sehr energisch die Quellung hemmen.

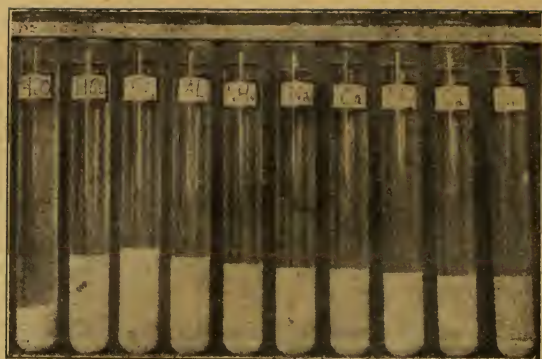


Fig. 11



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14



Fig. 15



Fig. 16

4. Nichtelektrolyte, welche in osmotischen Konzentrationen angewendet wurden, bei welchen Salze ihren stärksten Einfluß auf die Säurequellung ausübten, waren praktisch wirkungslos (Tabelle VI und Fig. 14). Die Quellung in Gegenwart von Harnstoff, Alkoholen, Zuckerarten ist meßbar nicht von jener in der reinen Säure verschieden. Desgleichen wird die Löslichkeit des Aleurons durch Nichtelektrolyte nicht merklich beeinflußt (Fig. 15).

Tabelle VII.
Natriumhydroxyd.

Konzentration	Höhe der Niederschlagsmenge in mm nach 18 Stunden
40 ccm H ₂ O (Kontrolle)	24
1 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH + 39 ccm H ₂ O	22
2 " " " + 38 " "	32
3 " " " + 37 " "	32
4 " " " + 36 " "	34
5 " " " + 35 " "	36
7 $\frac{1}{2}$ " " " + 32 $\frac{1}{2}$ " "	41
10 " " " + 30 " "	38
15 " " " + 25 " "	33
20 " " " + 20 " "	30
30 " " " + 10 " "	25
40 " " " + 0 " "	23

Tabelle VIII.
Natriumhydroxyd.

40 ccm H ₂ O (Kontrolle)	24
0,1 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH + 39,9 ccm H ₂ O	25
0,2 " " " + 39,8 " "	25
0,3 " " " + 39,7 " "	25
0,4 " " " + 39,6 " "	24
0,5 " " " + 39,5 " "	24
0,6 " " " + 39,4 " "	24
0,8 " " " + 39,2 " "	23
1 " " " + 39 " "	23
1,5 " " " + 38,5 " "	26
2 " " " + 38 " "	32
3 " " " + 37 " "	40

5. Aleuron quillt in Alkalien stärker als in reinem Wasser. In Tabelle VII und Fig. 16 ist dieses Verhalten im Falle von Natriumhydroxyd wiedergegeben. Zunächst nimmt die Quellung mit der Alkalikonzentration zu, um nach Erreichung eines Optimums bei weiterer Zunahme der Konzentration abzunehmen. In sehr niedrigen Alkalikonzentrationen ist die Quellung etwas geringer als in reinem Wasser. Dies ist bereits an der zweiten Epruvette von links in Fig. 16, deutlicher aber in Tabelle VIII und Fig. 17 zu bemerken. Die Löslichkeit des Aleurons nimmt mit der Alkalikonzentration immer zu, und zwar auch dann, wenn das Quellungsmaximum überschritten ist.

6. Zusatz von verschiedenen Salzen setzt die Alkali-quellung herab, und zwar ist diese Hemmung um so größer, je größer die Salzkonzentration ist. (Vergl. Tabelle IX und X, sowie Fig. 18 und 19). Auf die Löslichkeit hingegen haben die Salze keinen merklichen Einfluß (Fig. 20).



Fig. 17



Fig. 18



Fig. 19

Tabelle IX.
Alkali + Natriumchlorid.

Konzentration						Höhe der Nieder- schlagsmenge in mm nach 18 Stunden
40 ccm H ₂ O (Kontrolle)						25
5 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	35 ccm H ₂ O				36
5 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	0,1 ccm $\frac{1}{1}$ mol. NaCl	+	34,9 ccm H ₂ O		35
5 "		0,2 "		34,8 "		35
5 "		0,3 "		34,7 "		34
5 "		0,4 "		34,6 "		34
5 "		0,5 "		34,5 "		34
5 "		0,75 "		34,25 "		35
5 "		1 "		34 "		34
5 "		1,25 "		33,75 "		33
5 "		1,5 "		33,5 "		34
5 "		2 "		33 "		33

Tabelle X.
Alkali + Natriumsulfat.

40 ccm H ₂ O (Kontrolle)						25
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	36 ccm H ₂ O				42
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	0,1 ccm $\frac{1}{1}$ mol. Na ₂ SO ₄	+	35,9 ccm H ₂ O		38
4 "		0,2 "		35,8 "		36
4 "		0,3 "		35,7 "		35
4 "		0,4 "		35,6 "		33
4 "		0,5 "		35,5 "		32
4 "		0,75 "		35,25 "		29
4 "		1 "		35 "		29
4 "		1,25 "		34,75 "		28
4 "		1,5 "		34,5 "		28
4 "		2 "		34 "		27

Tabelle XI.
Alkali + Chloride.

40 ccm H ₂ O (Kontrolle)						25
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	36 ccm H ₂ O				37
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	0,1 ccm $\frac{1}{1}$ mol. NaCl	+	35,9 ccm H ₂ O		36
4 "		0,1 "		NH ₄ Cl	+	35,9 "
4 "		0,1 "		FeCl ₃	+	35,9 "
4 "		0,1 "		SrCl ₂	+	35,9 "
4 "		0,1 "		CaCl ₂	+	35,9 "
4 "		0,1 "		MgCl ₂	+	35,9 "
4 "		0,1 "		Al ₂ Cl ₆	+	35,9 "
4 "		0,1 "		CuCl ₂	+	35,9 "

Tabelle XII.
Alkali + Kaliumsalze.

40 ccm H ₂ O (Kontrolle)						25
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	36 ccm H ₂ O				37
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	0,1 ccm $\frac{1}{1}$ mol. K-Zitrat	+	35,9 ccm H ₂ O		36
4 "		0,1 "		K-Tartrat	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Azetat	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Bromid	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Nitrat	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Rhodanid	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Jodid	+	35,9 "
4 "		0,1 "		K-Chlorid	+	35,9 "

Tabelle XIII.
Alkali + Nichteletrolyte.

40 ccm H ₂ O (Kontrolle)						25
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	36 ccm H ₂ O				38
4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. NaOH	+	0,1 ccm $\frac{2}{1}$ mol. Harnstoff	+	35,9 ccm H ₂ O		38
4 "		0,1 "		Methylalkohol	+	35,9 "
4 "		0,1 "		Aethylalkohol	+	35,9 "
4 "		0,1 "		Dextrose	+	35,9 "
4 "		0,1 "		Saccharose	+	35,9 "

7. Die hemmende Wirkung verschiedener Salze auf die Alkaliquellung des Aleurons ist ihrem Grade nach sehr verschieden (Tabelle XI, Fig. 21). In ihrer Wirksamkeit lassen sich verschiedene Chloride nach folgender aufsteigenden Reihe ordnen:

Natrium < Ammonium < Eisen < Strontium < Kalzium < Magnesium < Aluminium < Kupfer.

Bei Salzen mit gemeinsamer Base und verschiedenen Säureradikalen (Tabelle XII) erhält man folgende aufsteigende Reihe der Wirksamkeit:

Zitrat < Tartrat < Azetat < Bromid < Nitrat < Rhodanid < Jodid < Chlorid.

Die lösende Wirkung derartigen Salzlaugegemische auf Aleuron zeigen die Figuren 22 und 23. Dieselbe ist ganz unregelmäßig, indem einige Salze hemmend, andere fördernd auf die Lösung, im Vergleich mit jener in reinem Alkali, wirken.

8. Wie aus Tabelle XIII zu erkennen ist, haben Nichtelektrolyte keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Quellung und „Lösung“ des Aleurons in alkalischen Medien.



Fig. 20



Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23

Schlußfolgerungen.

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Quellung und „Lösung“ des unter dem Namen Aleuron bekannten Gemisches pflanzlicher Proteine. Aleuron verhält sich gegen verschiedene äußere Einflüsse, soweit sie seine Quellung und Lösung betreffen, sehr ähnlich wie bereits schon untersuchte Eiweißkörper (Gelatine, Fibrin, Blutserum oder Gluten). Es

quillt in Säuren und Laugen stärker als in reinem Wasser. Der Quellungsgrad ist durchaus nicht der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration der verwendeten Lösung parallel. Die Quellung wird nicht nur durch Neutralisation der Säure oder des Alkalis, sondern auch durch Zusatz von sogar neutralen Salzen herabgesetzt. Je größer die Konzentration des hinzugefügten Salzes ist, um so bedeutender nimmt die Quellung ab. Nichtelektrolyte beeinflussen

die Quellung im sauren oder alkalischen Medium fast nicht.

Die „Lösung“ von Aleuron in Säuren und Laugen ist ebenfalls bedeutender als in Wasser, sie läuft aber keineswegs dem Quellungsgrade parallel. Gewisse Salze fördern, andere hemmen die Lösung des Aleurons im alkalischen oder sauren Medium. Hier besteht gleichfalls kein

Parallelismus zwischen Quellung und Lösung. Diese Versuche bekräftigen neuerdings die Tatsache, daß Hydratation und Lösung eines Eiweißkörpers oder einer Mischung von Eiweißkörpern, obgleich häufig miteinander verbunden und oft gleichsinnig verlaufend, durchaus nicht identische Vorgänge sind. Jeder befolgt seine eigenen Gesetze.

Zur Optik disperser Systeme IV.

Von J. Lifschitz und Georg Beck (Zürich).

(Eingegangen am 18. September 1919.)

I. Vor kurzem hat Wo. Ostwald¹⁾ am Beispiel des Kongorubins nachgewiesen, daß der Farbumschlag eines Indikators unter gleichzeitiger Dispersitätsänderung verlaufen kann, so zwar, daß alle dispersitätsändernden Faktoren auch die Farbänderung mitbewirken. Es erhebt sich danach nur um so brennender die Frage, ob die Farbumschläge bei Kongorubin und verwandten Indikatoren auf konstitutiv chemische, oder rein dispersoidchemische Zustandsänderung zurückgeführt werden müssen.

Denn es darf bemerkt werden, daß natürlich auch durch diese so wertvollen Beobachtungen Wo. Ostwald's die chemische Theorie der Indikatoren keineswegs widerlegt wird. Selbst in dem speziellen, studierten Falle könnte ein wesentlicher — wenn nicht der wesentlichste — Anteil an der beobachteten Farbänderung auf eine mit der kolloiden gleichzeitig voranschreitende chemische Aenderung zurückgehen.

Es mag daran erinnert werden, daß z. B. die von A. Hantzsch²⁾ beobachteten spektroskopischen Verschiedenheiten der blauen und roten Kongorotsäure und -Salze ganz anderer Art sind als die roter und blauer Goldsole oder verschieden disperser Farbstoffsole.

Wenn sich die Moleküle eines Farbstoffes unter dem Einfluß eines „Koagulators“ bzw. „Peptisators“ weitgehend polymerisieren, bzw. monomerisieren, so treten zwischen ihnen unzweifelhaft chemische Kräfte ins Spiel³⁾. In der geläufigen Terminologie der gegenwärtigen Valenzlehre würden dieselben als Nebenvalenzen oder sekundäre Valenzen zu bezeichnen sein,

wie wir sie ja beim Aufbau der Verbindungen höherer Ordnung usw. kennen gelernt haben.

Aber ebenso wie Nebenvalenzen hier intermolekular wirken, vermögen sie auch, wie die Erfahrung schon früher anzunehmen nötigte, intramolekular zu wirken. Nebenvalenzverschiebungen dieser Art sind es nun gerade, auf die man die Chromoisomerieerscheinungen und Farbisomerisationen so vielfach zurückführen mußte. Die Auflösung der älteren Strukturformeln — zwecks Erklärung der optischen Eigenschaften z. B. — geschah ja wesentlich überhaupt durch Berücksichtigung der Nebenvalenzverhältnisse.

Andererseits bildet die Gesamtheit der chemischen Kraftfelder eines jeden Moleküls ein Ganzes derart, daß Beanspruchung derselben durch fremde Moleküle auch mindestens feinere Verschiebungen im Ausgangsmoleküle selbst veranlassen werden.

Diese sekundären, intramolekularen Aenderungen können so fein sein, daß ihre Effekte öfters vernachlässigt werden dürfen, sie können aber auch so bedeutend werden, daß sie geradezu als Isomerisationen und Umlagerungen erscheinen. Ganz ähnlich können ja auch alle Stufen äußerer Beeinflussung — von der Wirkung der praktisch „indifferenten“ Medien bis zur Solvation, Addition und stabilen Molekülverbindung — beobachtet werden.

Bei jeder kolloidchemischen Zustandsänderung scheint uns demgemäß innerhalb der Gesamtheit der sich dabei abspielenden Prozesse (Adsorption, Elektrokapillarprozesse, Agglomeration, Sedimentation usw.) eine doppelte rein chemische Wirkung vorliegen zu müssen, die sich einmal als gegenseitige intermolekulare Beeinflussung der Moleküle der dispersen Phase³⁾, andererseits als durch ebendiese Beeinflussung

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 24, 67 (1919).

²⁾ A. Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 158 (1915).

³⁾ Verfasser teilt auch hinsichtlich der Adsorptionserscheinungen den Standpunkt J. Langmuirs, vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1165 (1915), 38, 2221 (1916), 39, 1848 (1917), 40, 1361 (1918).

³⁾ Hierher gehören auch die Adsorptionsphänomene.

veranlaßte, intramolekulare Veränderung der wirkenden Moleküle selbst kennzeichnen läßt.

So eng diese beiden Effekte ursächlich miteinander verknüpft sind, so scharf muß doch zwischen ihren Rückwirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gesamtsystems geschieden werden. Während die Farbänderung eines koagulierenden Goldsols ganz zweifellos lediglich auf das Sinken des Dispersitätsgrades zurückgeht, können Farbänderungen isomerisierbarer oder sich polymerisierender organischer Verbindungen (vgl. z. B. die Fälle der Styrolreihe) ganz unabhängig von einer etwaigen gleichzeitigen Aenderung des Zerteilungsgrades wesentlich auf konstitutiv chemische Veränderung des Moleküls zurückgehen. Es gelingt denn auch keineswegs durch passende Dispergierung (ev. nach von Weimarn's Vorgang: Aenderungen der Bildungskonzentration usw.) allein etwa beliebig neue „Chromoisomere“ herzustellen.

Bei einer Dispersitätsänderung kann also entweder der Koagulator bzw. Peptisator selbst oder aber die bei der Zustandsänderung ebenfalls veränderte Rückwirkung der Moleküle der dispersen Phase aufeinander zu intramolekularen Valenzverschiebungen — und damit zu Farbänderungen Anlaß geben.

Soll man aber bei der Scheidung der Effekte reiner Dispersitätsänderung und Konstitutionsänderung nicht auf Vermutungen angewiesen und damit zu endloser Polemik verurteilt bleiben, so muß, wie schon in der 1. Abhandlung dargelegt wurde, ein experimentell basiertes Kriterium hierfür gesucht werden.

Die Versuche, die wir speziell in dieser Richtung unternahmen, lassen aus früher dargelegten Gründen⁴⁾ vorläufig noch keine Anwendungen auf eigentliche Indikatorfarbstoffe zu, dürften aber schon jetzt einiges Licht auf die Verhältnisse bei den übrigen Chromoisomeren und Polychromen werfen, wie im Folgenden gezeigt werden soll.⁵⁾

II. Bei dieser Gelegenheit möge es dem einen von uns (Lifschitz) gestattet sein, den erneuten Vorwurf Wo. Ostwald's⁵⁾ einer „schroffen und grundsätzlichen Ablehnung dispersoidchemischer Gesichtspunkte bei der Betrachtung der Indikatoren und Chromoisomeren“ zurückzuweisen. Die ganze Reihe dieser Abhandlungen, die Hinweise meiner übrigen einschlägigen Dar-

legungen zeigen, meines Erachtens, deutlich genug wie wenig berechtigt derselbe ist. Die Behauptung aber, daß der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Absorptionsänderungen speziell organischer Stoffe von Wo. Ostwald zweifellos⁶⁾ — und dies namentlich in seinen ersten Abhandlungen zu diesem Thema — überschätzt worden ist, hat der Verfasser dauernd, und wie er glaubt nicht ganz erfolglos, experimentellen Prüfungen unterzogen. Diesem unparteilichen Bestreben sind ja auch die Studien vorliegender Reihe entsprungen.

Ich stelle gern fest, daß diese Studien, besonders aber auch die immer schärfere Präzisierung seiner Ansichten durch Wo. Ostwald, zu einer immer größeren Annäherung unserer Auffassungen geführt hat. Dispersitätsänderungen können eine wichtige Rolle für das optische Verhalten von Farbstoffen besitzen, wenn dies auch nur mittelbar im dargelegten Sinne geschieht. Dispersitätsänderungen sind eben vielfach recht komplexe Vorgänge. Es ist zu hoffen, daß die weitere Forschung, ohne über gegenseitige Mißverständnisse zu straucheln, die Teilvorgänge bei kolloiden Zustandsänderungen und deren Bedeutung genauer aufklären können wird.

III. Die bisherigen Erfahrungen an farblosen wie farbigen Hydrosolen haben gelehrt, daß reine Dispersitätsänderungen, obschon sie die Absorption der Sole beeinflussen müssen, keinen merklichen Einfluß auf die Refraktionskonstante ausüben. Nehmen wir die vorliegenden experimentellen Daten als ausreichend an, so gelangen wir umgekehrt zu dem Schlusse, daß Farbänderungen gelöster Stoffe (ausgenommen vorläufig echte Farbstoffe und Metallsole), die unter gleichzeitiger starker oder jedenfalls anormaler Aenderung der Refraktion verlaufen, nicht auf reine Dispersitätsänderungen zurückgehen können. Mögen Aenderungen des Dispersitätsgrades solche Farbänderung begleiten oder nicht, sie sind jedenfalls nicht die unmittelbare einzige Ursache derselben, es müssen konstitutiv-chemische, in jedem Falle noch zu erforschende Aenderungen eingetreten sein.

Chromoisomerie und Polychromie sind nun bisher besonders bei der Salzbildung organischer Säuren aufgefunden worden. Es wurde daher, um ein möglichst weites Vergleichsmaterial zu gewinnen, der refraktometrische Effekt der Salzbildung organischer Säuren an

⁴⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

⁵⁾ Wo. Ostwald, loc. cit. daselbst weitere Angaben und Kolloidchem. Beih. 1919, sowie die Rezension meiner Monographie.

⁶⁾ J. Lifschitz, Die Aenderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung (Stuttgart 1914).

Tabelle I.

Dichte, Brechungsindizes und Refraktionen bei 25° in Methylalkohol.
Säuren.

Substanz	Konz. in Proz.	d_o^{25}	n_c	n_D	n_F	\mathcal{R}_c	\mathcal{R}_D	\mathcal{R}_F	M_C	M_D	M_F
Methylalkohol		0,7894	1,33101	1,32663	1,31414	—	—	—	—	—	—
Essigsäure	5	0,8021	1,33386	1,32978	1,31530	0,2170	0,2180	0,2205	13,02	13,08	13,20
„	5	0,8021	1,33387	1,32979	1,31535	0,2172	0,2184	0,2200	13,03	13,09	13,23
			Le Blanc und Rohland				0,2175			13,03	
Propionsäure	5	0,8036	1,33606	1,33178	1,31914	0,2381	0,2392	0,2419	17,62	17,71	17,90
	5	0,8036	1,33600	1,33174	1,31914	0,2380	0,2391	0,2419	17,60	17,70	17,90
			Le Blanc und Rohland				0,2389				
Buttersäure	5	0,8050	1,33769	1,33351	1,31940	0,2513	0,2528	0,2554	22,14	22,25	22,50
			1,33760	1,33350	1,31942	0,2513	0,2528	0,2555	22,15	22,25	22,50
						berechnet für D				22,20	
Valeriansäure	5	0,8066	1,33910	1,33500	1,32043	0,2610	0,2634	0,2648	26,62	26,77	27,01
						berechnet für D				26,70	
Benzoessäure	5	0,8100	1,33790	1,33369	1,31912	0,2225	0,2234	0,2257	27,15	27,26	27,53
o - Nitrobenzoessäure	5	0,8120	1,33748	1,33290	1,31830	0,1996	0,2003	0,2018	30,95	31,06	31,30
m- „	5	0,8118	1,33740	1,33290	1,31800	0,1995	0,2003	0,2017	30,90	31,05	31,25
p- „	5	0,8120	1,33750	1,33291	1,31821	0,1996	0,2003	0,2018	30,95	31,08	31,31
Benzolsulfonsäure	5	0,8002	1,33310	1,32989	—	0,2177	0,2178	—	27,45	27,80	—
o - Nitrophenylnitromethan	2,5	0,7962	1,33240	1,32811	—	0,2090	0,2102	—	38,06	38,25	—
p - Nitrophenylnitromethan	2,5	0,7960	1,33220	1,32802	—	0,2093	0,2104	—	38,10	38,30	—
o - Nitrophenol	5	0,7951	1,33380	1,33020	—	0,2597	0,2656	—	36,12	36,92	—
m- „	5	0,7957	1,33390	1,32850	—	0,2568	0,2579	—	35,70	36,12	—
p- „	5	0,8006	1,33310	1,32880	—	0,2690	0,2748	—	37,40	38,20	—
2,6 Dinitrophenol	5	0,8058	1,33687	1,33290	—	0,2351	0,2394	—	43,26	44,05	—
2,4 „	5	0,8056	1,33683	1,33270	—	0,2356	0,2402	—	43,35	44,20	—
3,2 „	5	0,8050	1,33639	1,33234	—	0,2336	0,2365	—	43,00	43,42	—
3,4 „	5	0,8048	1,33630	1,33217	—	0,2341	0,2359	—	43,08	43,35	—
3,6 „	5	0,8049	1,33637	1,33231	—	0,2339	0,2350	—	43,05	43,35	—

Tabelle II. Salze.

Na-Azetat	5	0,8134	1,33613	1,33279	1,31730	0,1768	0,1777	0,1800	14,50	14,62	14,76
				Le Blanc und Rohland für D						14,57	
Na-Propionat	5	0,8146	1,33838	1,33415	1,31860	0,2003	0,2011	0,2032	19,23	19,32	19,51
				Le Blanc und Rohland für D						19,13	
Na-Butterat	5	0,8156	1,33967	1,33540	1,32080	0,2190	0,2193	0,2215	23,95	24,03	24,36
Na-Valerat	5	0,8160	1,33887	1,33508	1,32203	0,2270	0,2274	0,2300	28,17	28,32	28,50
Na-Benzozat	5	0,8160	1,33891	1,33466	1,31996	0,1985	0,1998	0,2015	28,65	28,78	29,03
Na-o - Nitrobenzoat	5	0,8189	1,33910	1,33510	1,32000	0,1832	0,1843	0,1851	32,42	32,62	32,97
Na-m- „	5	0,8188	1,33908	1,33479	1,31999	0,1831	0,1843	0,1852	32,40	32,60	32,94
Na-p- „	5	0,8189	1,33912	1,33528	1,32001	0,1833	0,1842	0,1853	32,44	32,60	32,81
K-Benzolsulfonat	5	0,8015	1,33090	1,32689	—	0,1799	0,1823	—	29,50	29,90	—
o - Nitrophenol K	2,5	0,7909	1,33050	1,32654	—	0,2254	0,2333	—	39,90	41,30	—
m- „ K	2,5	0,7900	1,32440	1,32335	—	0,2107	0,2124	—	37,30	37,95	—
p- „ K	2,5	0,7940	1,33300	1,32910	—	0,2556	0,2699	—	45,25	47,85	—
2,4 Dinitrophenol K	5	0,8112	1,33770	1,33375	—	0,2120	0,2185	—	47,05	48,50	—
2,6 „ K	5	0,8115	1,33780	1,33395	—	0,2116	0,2181	—	46,98	48,42	—
3,6 „ K	5	0,8104	1,33640	1,33240	—	0,2016	0,2034	—	44,75	44,83	—
3,4 „ K	5	0,8105	1,33662	1,33242	—	0,2018	0,2038	—	44,80	45,25	—
3,2 „ K	5	0,8106	1,33668	1,33251	—	0,2014	0,2037	—	44,70	45,20	—
o - Nitrophenylnitromethan K	2,5	0,7990	1,33270	1,32842	—	0,1820	0,1831	—	40,04	40,27	—
p - Nitrophenylnitromethan Na	2,5	0,7987	1,33297	1,32870	—	0,1945	0,1954	—	39,70	39,85	—

einer größeren Anzahl von Beispielen verfolgt und die Resultate mit den früher mitgeteilten Daten anderer Forscher zusammengestellt.

Die untersuchten Salze wurden sämtlich aus den eigens hergestellten oder sorgfältig gereinigten Säuren in fester Form isoliert, um-

kristallisiert, getrocknet und analysiert⁷⁾. Als Medien dienten — je nach den Löslichkeits-

⁷⁾ Das elektrolitische Leitvermögen dieser Salze in Wasser bzw. Methylalkohol ist ebenfalls untersucht worden, vgl. hierzu J. Lifschitz und G. Beck, *Helv. Chim. Acta* 2, 133 (1919).

verhältnissen — Wasser bzw. reine Alkohole. Die Einflüsse des Mediums, bzw. der Konzentration wurden gelegentlich besonders festgestellt. Die Messungen erfolgten in der bekannten bisherigen Weise und lieferten durchweg sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den Angaben früherer Autoren, von denen besonders M. Le Blanc und Rohland⁸⁾, Muller und Bauer⁹⁾, A. Hantzsch und seine Mitarbeiter¹⁰⁾, sowie J. W. Brühl¹¹⁾ genannt werden mögen. Die eigenen Beobachtungen sind zunächst vollständig in den Tabellen I—V zusammengestellt.

⁸⁾ M. Le Blanc und Rohland, Zeitschr. für physik. Chem. **19**, 262 (1896).

⁹⁾ Muller und Bauer, Journ. de Chim. phys. **2**, 495 (1904).

¹⁰⁾ A. Hantzsch und seine Mitarbeiter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 95 (1910).

¹¹⁾ J. W. Brühl, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 3943 (1904); **38**, 220 (1905). Landolt-Börnstein's Tabellen.

Tabelle III.
Salze in Wasser für die D-Linie.

Substanz	Konz. in Proz.	d_o^{25}	n_D	\mathfrak{R}_D	M_D
Wasser		0,9969	1,33253	—	—
Na - Azetat	5	1,013	1,33463	0,1777	14,62
Na - Butterat	5	1,014	1,33470	0,2193	24,00

Tabelle IV.
Säuren in Aethylalkohol.

Substanz	Konz. in Proz.	d_o^{50}	n_D	\mathfrak{R}_D	M_D	be- rechnet
Aethylalkohol		0,7490	1,34093	—	—	—
Oelsäure	5	0,8114	1,36540	0,3057	86,47	86,40
Stearinsäure	5	0,8133	1,36640	0,3059	86,90	86,86
Palmitinsäure	5	0,8100	1,36450	0,3024	77,42	77,50

Tabelle V.
Salze in Aethylalkohol.

Substanz	Konz. in Proz.	d_o^{50}	n_D^{50}	\mathfrak{R}_D	M_D	Lifschitz und Brandt*)
Na - Oleat	2,5	0,7524	1,35862	0,2890	87,86	87,59
"	1,25	0,7500	1,35490	0,2889	87,83	
K - Palmitat	5	0,7560	1,35905	0,2840	83,53	83,55
"	2,5	0,7552	1,35366	0,2841	83,55	
Na - Palmitat	2,5	0,7547	1,35366	0,2845	79,09	
"	2,5	0,7546	1,35360	0,2844	79,07	

*) loc. cit. 2. Abhandlung.

Tabelle VIa.

Differenzen der Molarrefraktionen von Na-Salzen und zugehörigen Säuren.

Säure	gelöst in	Salz gelöst in	C	\mathcal{M} D	F	Beobachtet
Essigsäure	CH ₃ OH	CH ₃ OH H ₂ O	1,48	1,54 1,54	1,55	Lifschitz und Beck Le Blanc und Rohland
Propionsäure . .	"	CH ₃ OH	1,62	1,60	1,61	Lifschitz und Beck Le Blanc und Rohland
Buttersäure . . .	"	CH ₃ OH H ₂ O	1,83	1,78 1,75	1,89	Lifschitz und Beck
Valeriansäure . .	"	CH ₃ OH	1,55	1,55	1,49	" " "
Benzoessäure . . .	"	CH ₃ OH	1,50	1,52	1,47	" " "

Die Tabellen VIa—VIc geben sodann die Differenzen der Molrefraktionen von Salzen und Säuren, deren Salzbildung allgemein als „normale“ angesehen wird. Bekanntlich ist der feinere Chemismus der Salzbildung und die konstitutive Verschiedenheit von Säure und Salz auch hier noch nicht abschließend geklärt. So haben die Untersuchungen von Konr. Schaefer und von A. Hantzsch¹²⁾ erst in

allerneuester Zeit gelehrt, daß die freie Salpetersäure, die freien Karbonsäuren usw. teilweise eine andere Konstitution besitzen müssen als ihre Alkalisalze.

¹²⁾ K. Schaefer, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 181, (1915); Zeitschr. f. anorg. Chem. **97**, 285; **98**, 70 (1916); Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 198 (1918). — A. Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **50**, 1422 (1917); Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 201 (1918).

Tabelle VIb.
 ΔM_D bzw. ΔM_D für Natriumsalze und zugehörige Säuren.

	Medium der Säure	Medium des Salzes	ΔM_D	ΔM_D	Beobachtet
Ameisensäure	Wasser	Wasser	3,11	1,58	Le Blanc und Rohland
Essigsäure	"	"	3,24	1,54	Lifschitz und Beck
Monochloressigsäure	"	"		1,60	Le Blanc und Rohland
Dichloressigsäure	"	"		1,34	" " "
Trichloressigsäure	"	"		1,16	" " "
Glykolsäure	"	"	3,08	1,61	" " "
Propionsäure	"	"	3,24	1,56	Le Blanc und Rohland
Aethylidenmilchsäure	"	"	3,25	1,60	Lifschitz und Beck
Glycerinsäure	"	"	3,38	1,71	Le Blanc und Rohland
				1,81	" " "
Buttersäure	"	"		1,78	Lifschitz und Beck
Trichlorbuttersäure	"	"		0,95	Le Blanc und Rohland
Valeriansäure	"	"		1,55	Lifschitz und Beck
Oelsäure	Aethylalkohol	Aethylalkohol		1,37	" " "
Palmitinsäure	"	"		1,66	" " "
Stearinsäure	"	"		0,94	" " "
Bernsteinsäure	Wasser	Wasser		1,54	Muller und Bauer
Mononatriumsalz derselben	"	"		1,57	" " "
p-Bromphenol	Alkohol	Alkohol		0,78	A. Hantzsch
p-Chlorphenol	"	"		0,86	" " "
Azetoxim	Wasser	Wasser		1,47	Muller und Bauer
Brenztraubensäureoxim	"	"		1,20	" " "
Benzoessäure	CH ₃ OH	CH ₃ OH		1,52	Lifschitz und Beck
m-Nitrobenzoessäure	"	"		1,55	" " "
o - "	"	"		1,56	" " "
p - "	"	"		1,52	" " "

Wir haben danach z. B. bei den Karbonsäuren und ihren Salzen z. T. Gemische von Derivaten der tautomeren Formen:

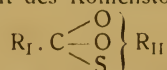


Oxykarbonylform Komplexform*)

zu gewärtigen, deren Mengenverhältnis ein von Fall zu Fall wechselndes sein kann.

Aus diesem Grunde — und, wie es scheint, öfters viel weniger vielleicht wegen des verschiedenen Umfanges der elektrolytischen Dissoziation — dürfte das Refraktionsäquivalent für Na oder K bei gelösten Salzen keine völlige Konstanz aufweisen sondern, wie auch wir finden, um den Mittelwert 1,3 erheblich schwanken (0,8—1,7 für Na). Vielleicht könnten umfassende refraktometrische Studien erfolgreich zu Prüfung und Ausbau der so bedeutsamen

*) Vielleicht ist diese Formel, bei der koordinativen Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, zu:



zu erweitern, wo S ein Mol Lösungsmittel bedeutet.

Theorien und Beobachtungen der genannten Forscher angewendet werden. Für unsere Zwecke ist es interessant zu bemerken, daß schon diese feinen Konstitutionsverschiebungen bei Karbonsäuren, die Aenderung des Benzolzustandes bei Phenolen usw. sich refraktometrisch so stark bemerkbar machen, selbst da, wo keine allzu bedeutende Absorptionsänderung im Ultraviolett vorhanden ist.

Wie wenig andererseits Dispersitätsverschiedenheiten die Refraktion unserer Stoffe beeinflussen, läßt sich besonders schön an den Salzen der hohen Fettsäuren (Seifen) erkennen. Die notorisch kolloiden, wässrigen Lösungen derselben sind von dem einen von uns und J. Brandt früher gemessen worden, die neu bestimmten Refraktionen der freien Säuren und der echten alkoholischen Lösungen derselben Seifen sind mit jenen in den Tabellen zusammengestellt.

Man sieht also zunächst, daß das refraktometrische Aequivalent der Salzbildung von Säure zu Säure in noch zu diskutierender Weise deutlich verschieden, aber völlig unabhängig davon ist, ob das entstehende Salz in

Tabelle VII.

Säure	M_D in Alkohol echt	berechnet	M_D Na - Salz in Wasser kolloid	Δ Na	M_D Na - Salz in Alkohol echt gelöst	Δ Na
Oelsäure	86,47	86,40	87,59	1,12	87,84	1,37
Palmitinsäure . . .	77,42	77,60	79,06	1,64	79,08	1,66
Stearinsäure	86,90	86,86	87,82	0,92	—	0,94

und ähnlich für Kaliumpalmitat.

 M_D Säure (Alkohol)
77,42 M_D Kalisalz (in Wasser kolloid)
83,55 M_D Kalisalz (Alkohol echt)
83,53.

Tabelle VIII.

Differenzen der Molrefractionen von Kalisalzen und zugehörigen Nitrophenolen.

Substanz	Säure gelöst in	Salz gelöst in	ΔM_C	ΔM_D	Beobachtet	Bemerkung
o - Nitrophenol	CH ₃ OH	CH ₃ OH	3,78	4,38	Lifschitz und Beck	Die Salze wurden nicht isoliert
	"	"	3,63	4,26	A. Hantzsch	
p - "	"	"	7,85	9,65	Lifschitz und Beck	desgl.
	"	"	7,87	9,68	A. Hantzsch	
m - "	"	"	1,59	1,83	Lifschitz und Beck	desgl.
	"	"	1,71	1,80	A. Hantzsch	
2,3 - Dinitrophenol	"	"	1,69	1,78	Lifschitz und Beck	
3,4 - "	"	"	1,71	1,89	" " "	
3,6 - "	"	"	1,77	1,80	" " "	
2,6 - "	"	"			" " "	
2,4 - "	"	"	3,75	4,37	" " "	
"	"	"	3,71	4,30	" " "	

 ΔM_D für einige „normale“ Kaliumsalze zum Vergleich.

	Medium der Säure	Medium des Salzes	ΔM_D	Beobachtet
Nitroäthan	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	1,02	Hantzsch u. Meisenburg
Nitropentan			1,48	" " "
Benzolsulfonsäure . .	CH ₃ OH	CH ₃ OH	2,10	Lifschitz und Beck
Salzsäure	H ₂ O	H ₂ O	0,85	Le Blanc und Rohland

Tabelle IX.

Differenzen der Molrefractionen von Salzen isomerisierbarer Säuren und der Säuren.

	Metall	Medium		Beobachtet	Bemerkung
Isonitrosoazeton	Na	—	3,74	Muller und Bauer	
Isonitrosomalonester	"	—	3,10	" " "	
Isonitrosokampher	"	—	4,01	" " "	
Isonitrosozyanessigester	"	—	3,29	" " "	
o - Nitrophenylnitromethan	K	CH ₃ OH	1,98	Lifschitz und Beck	
p - "	Na	"	1,60	" " "	
Salizylaldehyd	K	"	3,20	A. Hantzsch	
p - Oxybenzaldehyd	Na	"	4,88	"	
Azetessigester	"	"	4,00		3,94 gegen homogen J. W. Brühl
"	"	"	4,15		
"	"	"	4,80		
Kamphokarbonsäurethymylester	"	C ₂ H ₅ OH	12,12	} A. Hantzsch	
p - Oxyazobenzol	K	"	12,06		

kolloider oder in echter Lösung mit der Säure verglichen wird. Wechsel im Dispersitätsgrad beim Uebergang von Säure zu Salz bedingt also für sich keine refraktometrischen Anomalien.

Gehen wir nunmehr zur isomerisierbaren oder zur Bildung konjugierter Salze befähigten Säuren über, also zu Stoffen, bei denen die Salzbildung unter konstitutiver Veränderung vor sich gehen kann. Hier zeigt sich, wie unsere Tabellen VIII und IX an eigenen und fremden Messungsergebnissen lehren, eine anomale Aenderung der Refraktion bei der Salzbildung stets da und nur da, wo aus chemischen oder spektroskopischen Gründen eine Umlagerung, Nebenvalenzverschiebung usw. gefordert werden mußte. So schon bei den farblosen Salzen des Azetessigesters, des Kamphokarbonsäureesters und seiner Derivate nach Brühl, so auch bei den von Hantzsch studierten Oxybenzaldehyden, bei denen die Salzbildung von bedeutenden Exaltationen gegenüber andern Phenolen begleitet ist. Noch größer sind endlich diese Effekte nach Hantzsch beim Oxyazobenzol. Während ferner die einfachen Oxime, wie Azetoxim, ja sogar Brenztraubensäureoxim ganz normale Werte liefern, verhalten sich zahlreiche andere Oximidoketone, bei denen Bildung sog. konjugierter Salze angenommen worden ist, nach Muller und Bauer, ganz anomal. Die gelben Lösungen der Nitrophenylnitromethane endlich, die, im wesentlichen, einfache Salze des Nitrophenylazinitromethans, z. B.

$O_2N \left\langle \text{ } \right\rangle - CH = NOO$ Met. enthalten, liefern dagegen fast ganz normale Refraktionswerte¹³⁾.

Besonders instruktiv ist das z. T. schon von Hantzsch und Meisenburg studierte, von uns neugemessene Beispiel der Nitrophenole. Während, wie wir sahen, alle drei Nitrobenzoesäuren denselben Refraktionszuwachs bei der Salzbildung erfahren, — und zwar denselben, wie wir ihn bei Benzoesäure finden — zeigen die drei Nitrophenole unter sich enorm verschiedene und, mit Ausnahme der m-Verbindung, ganz andere Werte, als etwa die Benzolsulfonsäure beim Uebergang in das Kalisalz. Einzig das m-Nitrophenol, bei dem weder Umlagerung noch Nebenvalenzbetätigung im Salz möglich ist, verhält sich also auch refraktometrisch normal.

Bei den Dinitrophenolen liegen die Verhältnisse komplizierter, aber wiederum ist der Refraktionszuwachs bei den fünf untersuchten Stoffen verschieden und wiederum sind es die o, o- und o, p-Verbindungen, die bedeutende Exaltationen zeigen, also diejenigen, bei denen auf alle Fälle die günstigsten Bedingungen für Umlagerung (zu o- bzw. p-chinoiden) und Nebenvalenzbetätigung vorhanden ist. Die Salzbildung der Dinitrophenole scheint uns übrigens noch wenig ausreichend untersucht und aufgeklärt.

Die in den Tabellen angeführten Beispiele können leicht schon jetzt und sollen — in anderem Zusammenhange — später noch gelegentlich durch Neumessungen vermehrt werden. Jedenfalls lassen sie zur Genüge erkennen, daß mit den auffallenden Absorptionsänderungen bei den betrachteten Salzbildungen refraktometrische Anomalien einhergehen. Diese sind durch reine Dispersitätsänderungen der bisherigen Erfahrung nach nicht zu erklären.

Wenn demnach wirklich in manchen der obigen Fälle, was wir fast durchweg für unwahrscheinlich halten, die Salzbildung unter Dispersitätsänderung erfolgen sollte, so lehrt die refraktometrische Anomalie dennoch, daß außerdem — wenn nicht einzig und allein — eine konstitutive Verschiebung erfolgt sein muß.

Daß aber diese konstitutive Verschiebung und nicht die allfällige gleichzeitige Dispersitätsänderung im Wesentlichen für die spektroskopischen Aenderungen bei der Salzbildung verantwortlich zu machen ist, läßt sich auf den verschiedensten Wegen erkennen. Bei der empfindlich konstitutiven Natur der Absorption müssen zunächst derartige Konstitutionsänderungen sich optisch, besonders im Ultraviolett, so stark geltend machen, daß der beobachtete spektroskopische Effekt vollständig auf sie zurückgeführt werden kann. Die beobachteten Absorptionsänderungen sind zudem ungemein charakteristisch und, wenn man das Gesamtspektrum betrachtet, durchaus anderer Art als man sie bei den meisten Dispersitätsänderungen optisch vergleichbarer Kolloide findet. Sie sind ferner z. B. bei der Bildung aller konjugierten Salze völlig analog — obgleich ganz zweifellos doch mindestens ein Großteil derselben sicher echt gelöst ist und aus echt gelösten Säuren entsteht. Die beobachteten Absorptionsänderungen treten endlich, wie bereits Hantzsch betonte, immer dann und nur dann auf, wenn eine Umlagerung, Nebenvalenzentfaltung oder dergl. möglich ist und werden — mit Rücksicht

¹³⁾ Auf die Bedeutung dieses Resultates für die Theorie der Salzbildung bei aromatischen Nitrokörpern wird übrigens an anderer Stelle noch zurückzukommen sein.

auf die Erfahrungen der Spektroskopie — durch die entsprechend aufgestellten Formulierungen ausgezeichnet erklärt.

Als normalen Wert für z. B. M_D Na-Salz — M_D Säure¹⁴⁾ können wir am Richtigesten den bei Salzsäure und Salpetersäure einerseits, bei den stärksten organischen Säuren, wie Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure, andererseits, gefundenen annehmen, er beträgt rund 1,00. Wenn die Mehrzahl organischer Säuren höhere bzw. tiefere Werte zeigt, 0,8 — 1,6, so muß dies auf feine konstitutive Verschiedenheiten von Salz und Säure, etwa im Sinne der Anschauungen von K. Schaefer und A. Hantzsch, zurückgeführt werden, während die noch höheren positiven und negativen Exaltationen einzig und allein in den auch bisher angenommenen konstitutiven Verhältnissen ihre Erklärung finden können¹⁵⁾; danach sind es Umlagerungen, Nebenvalembetätigungen usw., die die gleichzeitigen zum Teil so auffallenden Farbänderungen verursachen. Dies sei speziell auch für die Nitrophenole betont, die ja Wo. Ostwald¹⁶⁾ früher als Beispiele von einfachen Indikatoren erwog, bei deren Umschlag die Dispersitätsänderung eine Rolle spiele.

IV. Wir möchten zum Schlusse noch kurz darauf hinweisen, daß die refraktometrische Untersuchung auch nach den obigen Ergebnissen eine vorzügliche Methode zur Konstitutionsbestimmung darstellt. Schon Muller und Bauer, sowie A. Hantzsch hatten in der Untersuchung der Refraktion eine Methode zur Erkennung von Pseudosäuren gefunden. Die obigen Daten lehren, daß auch in solchen Fällen, wo die spektroskopische Untersuchung allein leicht zu Irrtümern Anlaß geben kann, das refraktometrische Verhalten einen präzisen Aufschluß über die Natur der Salzbildung zu liefern vermag, trotzdem man auf Messungen an gelösten Stoffen angewiesen bleibt. Dies gilt allgemein wo Kolloidisierung möglich ist, aber auch z. B. bei den Nitrophenolen, deren Spektren ja recht analog sind und deren Salzspektren nicht immer völlig sichere Schlüsse erlauben. Ja selbst zur Erforschung der feinsten konstitutiven Verschiebungen, die erst neuer-

dings aus dem spektroskopischen Verhalten erschlossen werden konnten, dürfte die Refraktometrie wertvolle Dienste zu leisten vermögen. In dieser Richtung sei nur bemerkt, daß die gefundenen Werte für M_D Na-Salz — M_D Säure z. B. dem Normalwert 1,00 um so näher liegen, je genauer Salz und Säure konstitutiv und optisch identisch sind. So liefert Essigsäure, die zum größten Teil aus der Pseudoform

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ besteht, 1,60, Trichloressigsäure 1,12, Trichlorbuttersäure 0,95. Salpetersäure steht nach Schaefer und Hantzsch der Trichloressigsäure nahe, man findet 1,02. Natürlich sind zur Durchführung dieser Ueberlegungen viel weitere experimentelle Grundlagen zu schaffen, als in vorliegender Arbeit beabsichtigt wurde.

Für die Größe des Refraktionsäquivalentes von Na und K eine genau bestimmte Zahl festzusetzen erscheint vor dem nicht angebracht. Die bisher mitgeteilten Zahlen dürften aber für die meisten Fälle eine leichte Orientierung über die zu erwartenden Werte erlauben.

Zusammenfassung.

1. Die chemischen Vorgänge bei kolloiden Zustandsänderungen und ihre Rückwirkung auf die Änderungen der Lichtabsorption werden kurz diskutiert.

2. Es wird versucht, die bisherigen refraktometrischen Untersuchungen an Kolloiden zur Beurteilung der Rolle kolloider Zustandsänderungen bei den Änderungen der Lichtabsorption, die die Salzbildung begleiten, anzuwenden. Eigentliche Farbstoffe müssen dabei vorerst ausgeschlossen werden.

3. Es wurde eine größere Zahl von Säuren und Salzen refraktometrisch untersucht und die Ergebnisse mit früheren Daten zusammengefaßt.

4. Es zeigt sich, daß der Refraktionszuwachs bei der Salzbildung von Säure zu Säure etwas verschieden ist, bei Säuren aber, die unter Umlagerung oder starker Nebenvalembetätigung Salze bilden, und nur bei diesen, außerordentliche hohe Werte erreicht.

5. Der Refraktionszuwachs bei der Salzbildung einer vorgegebenen Säure ist unabhängig von gleichzeitiger Peptisierung oder Kolloidisierung (hohe Fettsäuren).

6. Umgekehrt kann ein abnorm hoher Refraktionszuwachs nach den bisherigen Erfahrungen nicht durch Dispersitätsänderungen erklärt werden.

7. Die refraktometrische Untersuchung stellt eine vorzügliche Methode zur Verfolgung der

¹⁴⁾ Für die Kalisalze liegt bisher ein immer noch zu geringes Material vor, jedenfalls wird die entsprechende Differenz erheblich größer sein z. B. M_D KCl — M_D HCl = 2,85 (Le Blanc und Rohland loc. cit.).

¹⁵⁾ Vgl. J. Lifschitz, Die Änderungen der Lichtabsorption usw. und spätere Abhandlungen.

¹⁶⁾ Kolloidchem. Beih. 2, 409 (1911); Kolloid-Zeitschr. 9, 92 (1911); 10, 97 (1912).

feineren und feinsten Vorgänge bei der Salz-
bildung dar.

8. Weitaus der größte Teil der als Vario-
chromie, Polychromie usw. bezeichneten Phäno-
mene ist danach vorläufig mit Recht chemisch

durch intramolekulare Nebenvalenzbetätigung,
Chromoisomerie usw. erklärt worden.

Zürich.

Chemisches Laboratorium der Universität.

Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes, IV.

Zur Kenntnis von Mehlen schlechter Backfähigkeit. (Eingeg. u. 16. Nov. 1919.)

Von Heinrich Lüers (München) und Wolfgang Ostwald (Leipzig).

1. In der zweiten Arbeit¹⁾ der vorliegenden Reihe von Beiträgen zur Kolloidchemie des Brotes wurde u. a. eine viskosimetrische Analyse eines Mehles wiedergegeben, das sich in der Praxis in backtechnischer Beziehung als ungeeignet erwiesen hatte. Es handelte sich um ein äußerlich normal aussehendes 94prozentiges Roggenmehl, welches beim Backen einen „lehmigen“, nicht ordentlich aufgehenden Teig und ein „flaches, dichtes und speckiges“ Gebäck ergab. Die Viskosimetrie seiner Teiglösungen zeigte u. a., daß dieses Mehl von schlechter Backfähigkeit eine erheblich kleinere Viskositätszahl besaß als das normale Mehl von gleichem Ausmahlungsgrad. Bei gleicher Konzentration erwiesen sich die Teiglösungen des Mehles schlechter Backfähigkeit als um ca. 36 Prozent dünnflüssiger als entsprechende Lösungen von normalem Mehl. Desgleichen waren ganz erheblich größere NaCl-Zugaben erforderlich, um bei dem schlechten Mehl denselben viskosimetrischen Effekt hervorzubringen wie beim normalen. Andererseits verhielt sich bezüglich des viskosimetrischen Einflusses von Milchsäurezusätzen das abnorme Mehl nicht verschieden vom normalen.

2. Im Folgenden seien einige Messungen an zwei weiteren Mehlproben wiedergegeben, die ebenfalls in der Praxis sich als schlecht backfähig erwiesen hatten. Es handelte sich um zwei anscheinend 60—75prozentige Roggenmehle, die beim Backen völlig „versagten“.

Es wurden nun in der früher beschriebenen Weise Teiglösungen hergestellt und diese mit demselben, früher gebrauchten Viskosimeter in ganz entsprechender Weise gemessen:

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 25, 82 ff. (1919); besonders S. 132.
— Es sei hier ein Druckfehler auf S. 135 verbessert; 2. Spalte, 15. Zeile von unten sind hinter „Teiglösungen“ die Worte einzufügen: „mit zunehmender Konzentration“.

Mehl I; 1,5 g Mehl + 20 ccm H₂O = 7,00%;
 $\eta = 2,291$

3,0 g Mehl + 20 ccm H₂O = 13,05%;
 $\eta = 12,00$

Mehl II; 1,5 g Mehl + 20 ccm H₂O = 7,00%;
 $\eta = 1,916$

3,0 g Mehl + 20 ccm H₂O = 13,05%;
 $\eta = 5,830$.

Vergleicht man mit diesen Zahlen die Viskositätswerte normalen Roggenmehles, so müssen vorsichtshalber sowohl die Zahlen für 60prozentige wie für 75prozentige Mehle herangezogen werden. Diese sind nach früheren Messungen²⁾:

für 60prozentiges normales Roggenmehl:

7,00%; $\eta = 3,33$,

13,05%; $\eta = 24,79$;

für 75prozentiges normales Roggenmehl:

7,00%; $\eta = 3,96$,

13,05%; $\eta = 55,67$.

Bei normalem Mehl sollten sich also die Viskositätswerte der 7prozentigen Teiglösung zwischen 3,33 und 3,96 bewegen; statt dessen zeigt Mehl I einen Wert von nur 2,29, Mehl II gar nur einen solchen von 1,92. Desgleichen sollte bei normaler Beschaffenheit die Viskosität der 13prozentigen Teiglösungen zwischen 24,8 und 55,7 liegen. Statt dessen zeigt aber Mehl I eine Viskosität von 12,00, Mehl II eine solche von 5,83 (!). Auch diese beiden Mehle von abnorm schlechter Backfähigkeit ergeben also wie das früher untersuchte Teiglösungen von abnorm kleiner Viskosität. Ja die Unterschiede sind bei den hier vorliegenden Fällen noch auffälliger. Denn bei ungünstigster Berechnung steht bei Mehl II in 13prozentiger Lösung einem Viskositätswert von ca. 6 ein Normalwert von ca. 25 gegenüber. Die Teiglösung des „schwachen“ Mehles wäre mithin mindestens viermal so dünnflüssig wie die Teiglösung eines normalen Mehles.

²⁾ loc. cit. S. 122.

3. Es ist a. a. O.³⁾ darauf hingewiesen worden, daß keineswegs immer schlechte Backfähigkeit eines Mehles eine abnorme Herabsetzung des Viskositätswertes seiner Teiglösung zur Folge haben muß. Zum mindesten theoretisch ist sehr wohl der entgegengesetzte Fall denkbar, insofern als ein Mehl, das einen „zu kurzen“ Teig liefert, dementsprechend eine zu große Viskositätszahl liefern könnte. Für die optimale mechanische Beschaffenheit des Teiges bei der Brotbereitung ist auch ein optimaler Viskositätswert zu erwarten. Obschon man aus drei Fällen allerdings keine weitgehenden Schlüsse ziehen darf, scheint doch das Auftreten von Mehlen mit zu kleiner Viskositätszahl häufiger zu sein als das Auftreten von Backfähigkeitsfehlern im entgegengesetzten Sinne.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 25, 35, 133 (1919).

Die hier wiederum beobachteten Unterschiede sind so auffällig groß, daß eine weitere Sammlung und eingehendere Untersuchung solcher Fälle sich wohl lohnen dürfte. Die Verfasser würden sich freuen, wenn auch Fachgenossen ihrerseits solche Versuche aufnehmen würden.

Zusammenfassung.

Es werden zwei weitere Fälle von Mehlen abnorm schlechter Backfähigkeit kolloidchemisch bzw. viskosimetrisch untersucht. Beide Mehle (60—75 prozentige Roggenmehle) ergaben abnorm dünnflüssige Teiglösungen (in 13 prozentiger Lösung z. B. 5,8 statt 24,8—55,7). Ihr Verhalten entspricht einem schon früher untersuchten Fall, so daß dieser Fehler in der kolloidchemischen Beschaffenheit der Mehle besonders häufig zu sein scheint.

Zur Aufklärung.

Von Richard Zsigmondy (Göttingen). (Eingegangen am 18. Dezember 1919.)

Unter dem Titel „Die physikalisch-chemische Analyse der Metallhydrosol“ hat Wolfgang Pauli¹⁾ eine Entgegnung gegen einige Bemerkungen am Schlusse der Arbeit meines verstorbenen Schülers Georg Varga gebracht. Die erwähnten Bemerkungen stammen von meinem Schüler selbst her, und ich fühlte mich nicht berechtigt, sie nach seinem leider zu früh erfolgten Tode abzuändern, oder sie wegzulassen, obgleich mir zumindest eine Milderung der Ausdrucksweise sehr erwünscht gewesen wäre. Es ist mir daher begreiflich, daß Wolfgang Pauli den Inhalt der Arbeit nicht gerade wohlwollend beurteilt hat, obgleich sie eine Reihe sehr bemerkenswerter Resultate enthält.

Wolfgang Pauli hat seinerzeit selbst durch seine Äußerungen über die „Mizellhypothese“ zum Kampf herausgefordert, und es ist nicht zu wundern, daß die Waffen in der Hand eines jugendlichen Feuergeistes in anderer Art geführt werden als vom reiferen Alter.

Ich halte es für richtig, die Diskussion über die zwischen Wolfgang Pauli's und meiner Auffassung bestehenden Gegensätze für später aufzuheben; sie scheinen mir keineswegs unüberbrückbar. Derartige Gegensätze müssen sogar bei der Beurteilung der Hydrosol auf-

treten, je nach dem Standpunkt, von welchem aus man an die Sache herankommt.

Gegen den Vorwurf leichtfertiger Arbeit muß ich meinen verstorbenen Schüler jedoch in Schutz nehmen. Gerade die Leitfähigkeitsbestimmungen sind mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Der Gegenstand wird ja noch weiter bearbeitet werden, und ich bin überzeugt, daß die Ergebnisse Georg Varga's eine Bestätigung finden werden, soweit es bei Kolloiden, deren Beschaffenheit von der Vorgeschichte, vom Alter usw. beeinflusst wird, überhaupt möglich ist²⁾.

Daß Wolfgang Pauli sie für fehlerhaft hält, ist auf ein kleines Mißverständnis zurückzuführen, das vielleicht seinen Grund in der knappen Darstellung des Gegenstandes in der genannten Arbeit hat.

Bekanntlich weist das Gel der Zinnsäure stets eine saure Reaktion gegen Lackmus auf; diese Reaktion kommt aber nur bei unmittelbarer Berührung des Farbstoffs mit der Zinnsäure zustande, sie teilt sich nicht der darüber befindlichen Flüssigkeit mit. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man Lackmuspapier einerseits mit dem Gel der Zinnsäure, anderseits mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung bringt. Wenn also die saure Reaktion das Vorhandensein von Wasserstoffionen

¹⁾ Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 26, 20 (1920).

²⁾ Gerade an die Zinnsäure werden sich in diesem Institut noch weitere Untersuchungen schließen.

anzeigt, so sind diese keineswegs gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt, sondern an den Niederschlag gebunden oder an die mit der Zinnsäure in unmittelbarer Berührung stehende Flüssigkeitsschicht³⁾. Daher steht die geringe Leitfähigkeit der von Georg Varga untersuchten reinen Zinnsäuresuspensionen in gutem Einklang mit den übrigen Beobachtungen; das Wasserstoffion kommt eben für die Erhöhung der Leitfähigkeit nur in den ganz kleinen, die suspendierten Teilchen umgebenden Räumen in Betracht, und es ergibt sich daraus eine nur geringe Leitfähigkeitszunahme der gesamten Flüssigkeit. In der Tat findet man in Tabelle I von Georg Varga, daß die *spezifische* Leitfähigkeit der genannten Systeme mit der Verdünnung abnimmt, was ja notwendig der Fall sein muß, wenn die Zahl der die Leitfähigkeit erhöhenden Teilchen verringert wird. Weitere Schlußfolgerungen darf man aus den erwähnten Versuchen wegen der Kleinheit der beobachteten Effekte nicht ziehen. Ebenso wird das Resultat Georg Varga's verständlich, daß bei der Gaskettenmessung der verdünnten, absetzenden Suspensionen keine konstanten Werte zu erhalten waren. Die an die unmittelbare Umgebung der Zinnsäure gebundenen Wasserstoffionen können ja nur nach Maßgabe ihrer von Zufälligkeiten abhängigen unmittelbaren Berührung mit dem Platinblech zur Wirksamkeit kommen, und es muß erst festgestellt werden, inwieweit und nach welchen Methoden sich Gesetzmäßigkeiten bei derartigen Messungen in einem so grob heterogenen System ermitteln lassen. Eine solche Untersuchung wird demnächst hier in Angriff genommen werden. Diese Versuche, ebenso wie die Indikatorversuche Georg Varga's sind daher nur als vorläufiger erster Schritt in ein noch unbekanntes Gebiet anzusehen und keineswegs von Georg Varga oder mir zu Schlüssen verwendet worden, ebensowenig wie die Leitfähigkeitswerte der Tabelle II, von denen Wolfgang Pauli derartiges irrtümlich angenommen hat.

³⁾ Glixelli, der die elektrische Wanderung der reinen suspendierten Zinnsäure eingehender geprüft hat, kommt zu der Annahme, daß die Zinnsäureteilchen ihre schwach negative elektrische Ladung dem Abdissoziieren von Wasserstoffionen verdanken. (Vgl. Glixelli, Koll.-Zeitschr. 13, 197 [1913]). Diese müßten aber unter dem Einflusse der elektrischen Anziehung der negativen Teilchen — wenn auch frei beweglich — in der Nähe der Teilchenoberfläche verbleiben, so den äußeren Teil der hypothetischen elektrischen Doppelschicht bildend.

Die Tabelle II enthält hauptsächlich die Versuche mit ungekochten Zinnsäuresuspensionen, während die für die Rechnung herangezogenen Werte den Tabellen IV, V und VI, resp. den entsprechenden Kurven, entnommen sind. Auch bedeutet K_i in den Tabellen IV und V die Leitfähigkeit des Ultrafiltrats und nicht die der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit⁴⁾.

Ich glaube damit, die wichtigsten Einwände gegen Georg Varga's Arbeit beseitigt zu haben; von einem katastrophalen Fehler in den Leitfähigkeitsmessungen kann natürlich keine Rede sein. Zur Beurteilung der Arbeit selbst möchte ich noch mitteilen, daß darin der Versuch gemacht wurde, einen neuen Einblick in noch ganz unbekannte Verhältnisse bei der kolloiden Zinnsäure zu gewinnen, die aber voraussichtlich allgemeinere Bedeutung gewinnen werden. In solchen Fällen handelt es sich mehr darum, die Größenordnung der gesuchten Werte kennen zu lernen, als dieselben genau festzustellen, wie denn auch vereinfachende Annahmen erforderlich waren, um die Grundlage für die Rechnung zu finden. Ich betrachte daher diesen Gegenstand keineswegs als abgeschlossen sondern als eben erst eröffnet und beabsichtige auf Grund eines ausgedehnteren Materials darauf zurückzukommen. Das Problem ist gestellt, und das Verdienst, seine erste experimentelle Bearbeitung übernommen zu haben, gebührt Georg Varga.

Ein Anlaß für mich persönlich, gegen die Untersuchung von Wolfgang Pauli und Matula scharf Stellung zu nehmen⁵⁾, lag gerade im Anschluß an die Arbeit Georg Varga's nicht vor, dies um so weniger, als ich mich in der zweiten Auflage S. 275 meines Lehrbuches der Kolloidchemie über diesen Gegenstand schon geäußert hatte.

Neben einigen kurzen Hinweisen auf Unterschiede in unserer Auffassung findet sich auch das Urteil: „Die Resultate von Pauli und Matula enthalten eine wertvolle Stütze für den Satz, daß die elektrisch geladenen Ultra-

⁴⁾ Das ist aus den Ausführungen S. 21 und 22 der Georg Varga'schen Arbeit, insbesondere aus Fig. 5 zu entnehmen. Freilich wäre es besser gewesen, für die Leitfähigkeit der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit eine andere Bezeichnung einzuführen. Wenn es mir vergönnt gewesen wäre, mit meinem Schüler die Arbeit nochmals durchzusprechen, so wären derartige mißverständliche Stellen wohl beseitigt worden.

⁵⁾ Wenn ich das beabsichtigt hätte, würde ich mich bei meinen Ausführungen auf ganz andere Grundlagen gestützt haben.

mikronen der kolloiden Oxyde sich in vieler Hinsicht ganz wie große Komplexionen verhalten“.

Ich nehme an, daß Wolfgang Pauli, nach Kenntnisnahme dieser aufklärenden Ausführungen

von seiner scharfen Opposition gegen den Inhalt der Georg Varga'schen Arbeit abkommen wird.

Göttingen, 15. Dezember 1919.

Institut für anorganische Chemie.

Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensioide.

(Schluß.)

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

14. Auch das in Abschnitt 9 bereits erwähnte Paradoxon im Sinne der Adsorptionstheorie, daß mehrwertige Ionen schwächer adsorbiert werden als solche von geringerer Wertigkeit, findet sich in entsprechender Form bei Betrachtung der Fällungswerte wieder. Schon oben, Abschnitt 11, wurde darauf hingewiesen, daß die einzelnen Wertigkeitsklassen sich überschneiden. Beispiele solcher Ueberschneidungen sind folgende:

Beim As_2S_3 -Sol fallen nach Linder und Picton eine ganze Reihe zweiwertiger anorganischer Salze in höheren Konzentrationen als Ti_2SO_4 und organische Kationen (nach Freundlich) wie Morphinchlorid und Neufuchsin (siehe Tabelle I). Beim HgS -Sol (Freundlich, loc. cit. 1910) fallen CuSO_4 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in kleineren Konzentrationen als YCl_3 , und fast alle zweiwertigen Kationen in z. T. erheblich größerer Konzentration als sieben untersuchte organische Kationen. Platin-Sol (H. Freundlich, loc. cit. 1910) wird von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei 0,011, durch $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 0,013 Millimol ausgeflockt, ein Unterschied, der zwar innerhalb der Versuchsfehler liegt, andererseits aber deutlich zeigt, wie geringfügig zuweilen der Einfluß der Wertigkeit sein kann. Ähnlich wird das $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Sol (loc. cit. 1915) von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ bei 0,22, von BaCl_2 bei 0,19, von $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 0,14, von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei 0,18 getrübt. Andererseits fällt die Mehrzahl zweiwertiger Metallsalze bei etwa doppelter Konzentration, verglichen mit den Fällungswerten des einwertigen AgNO_3 und Ti_2SO_4 . Beim V_2O_5 -Sol (loc. cit. 1915) sind die Fällungswerte der zweiwertigen Quecksilbersalze $[\text{HgCl}_2$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2]$ erheblich größer als diejenigen von Ti_2SO_4 und Strychninnitrat. Desgleichen fällt das vierwertige $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei 0,0042, das dreiwertige $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dagegen schon bei 0,00056 Millimol, d. h. schon in ca. 13 Mal kleinerer Konzentration. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (loc. cit. 1916) wird vom zweiwertigen K_2SO_4 bei 0,28, vom dreiwertigen K_3 -Zitrat bei 0,30

gefällt. Beim Schwefelsol findet man (Odén, loc. cit.) beim dreiwertigen AlCl_3 einen Fällungswert von 4,4 Millimol, während das zweiwertige BaCl_2 bei 2,1, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bei 2,2, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bei 2,5 Millimol fallen usw.

15. Als die loseste Form der Zuordnung von Adsorbierbarkeit und Fällungsvermögen erscheint Forderung g, gemäß der beide Eigenschaften wenigstens einander symmetrisch verlaufen sollen. Stärker adsorbierbare Elektrolyte sollen stärker fallen als schwächer adsorbierbare.

Aber selbst dieser nur halbquantitative Parallelismus ist keineswegs immer vorhanden.

So fällt nach H. Freundlich (loc. cit. 1913) das $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ Quecksilbersulfid sol schon bei 0,082 Millimol, während die zweiwertigen Salze $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bei 0,15, CuSO_4 bei 0,26, BaBr_2 erst bei 0,51 Millimol fallen. Trotzdem verlaufen, wie in Abschnitt 9 und besonders Figur 1 gezeigt wurde, die Adsorptionskurven aller drei zweiwertigen Salze oberhalb der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Kurve. Trotzdem also das Ce^{+++} -Ion aus äquimolarer Lösung unzweifelhaft schwächer adsorbiert wird als z. B. das stark adsorbierbare Cu^{++} -Ion, fällt es bei wesentlich kleinerer Konzentration.

Auch bei organischen Ionen finden sich solche Divergenzen. Neufuchsin, Strychnin und Morphin fallen As_2S_3 -Sol fast gleich stark (0,30, 0,36, 0,39 Millimol; Freundlich, loc. cit. 1910). Trotzdem zeigen sie, wie aus Figur 2a hervorgeht, eine weitgehend verschiedene Adsorbierbarkeit. Umgekehrt werden Anilinchlorid und p-Chloranilinchlorid, wie ebenfalls Figur 2a zeigt, praktisch gleich stark adsorbiert. Trotzdem fällt Anilinchlorid erst bei der doppelten Konzentration des p-Chloranilinchlorids (4,1 zu 2,2, bei einem anderen Sol 2,53 zu 1,08; H. Freundlich, loc. cit. 1910). Bei den besonders genauen Messungen von J. Gann am $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol sind die Fällungswerte von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ fast gleich, nämlich 0,10 und 0,08; man vergleiche aber damit die enorm ver-

schiedene Adsorbierbarkeit, wie sie in den entsprechenden zwei Kurven in Figur 4 (S. 34) zum Ausdruck gebracht wird⁸⁰⁾.

Noch auf eine weitere Diskrepanz dieser Art sei hingewiesen. Säuren fallen bekanntlich negative Kolloide meist in kleinerer Konzentration als andere einwertige Ionen, obschon, wie Tabelle I lehrt, auch diese Regel keineswegs ohne Einschränkung gilt. Das „fällende“ Ion ist hierbei bekanntlich das H^+ -Ion, und schon H. Picton und S. E. Linder zeigten, daß Fällungsvermögen und Leitfähigkeit einander symbar gehen. Es erscheint daher durchaus plausibel, daß schwach dissoziierte Säuren, wie die Essigsäure, nur in allerhöchsten Konzentrationen (z. B. über 80 prozentige reine Säure) fallen. Auf der anderen Seite ist aber eine entsprechende Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit vom Dissoziationsgrade wenigstens bisher nicht bekannt. Im Gegenteil wird z. B. die sehr schwach fällende Essigsäure von Kohle so stark adsorbiert, daß dieser Stoff bekanntlich geradezu als Paradigma für ein Adsorbendum benutzt wird. Umgekehrt werden die stark dissoziierten Mineralsäuren nach H. Freundlich's bekannten Untersuchungen viel schwächer adsorbiert als organische Säuren. Der außerordentlich starken Adsorbierbarkeit der organischen Säuren entspricht also keineswegs ein entsprechend großes, sondern gerade umgekehrt ein besonders kleines Fällungsvermögen, so daß bei diesen Elektrolyten keinesfalls aus der Adsorbierbarkeit auf ihr Fällungsvermögen geschlossen werden kann.

Es scheint dem Verfasser aus diesen von H. Freundlich selbst gefundenen Tatsachen eher eine ganz erhebliche Unabhängigkeit von Adsorbierbarkeit und Fällbarkeit statt des geforderten engen Zusammenhanges hervorzugehen.

16. Zu diesen Einwänden, die der Verfasser aus den Erscheinungen heraus gegenüber der Adsorptionstheorie erhebt, kommt nun noch ein weiterer, der sich mehr gegen die gedankliche

Homogenität der Theorie richtet. Hier steht dabei besonders der Teil zur Diskussion, der sich auf die Erklärung des Wertigkeitsinflusses bezieht.

Für die Erklärung dieses Einflusses im Sinne der Adsorptionstheorie ist die wichtigste Annahme diejenige der gleich starken Adsorbierbarkeit verschiedenwertiger Ionen aus äquimolarer Lösung. Gleich bedeutend mit ihr ist die Forderung, daß die bei gleicher Konzentration adsorbierten Mengen verschiedenwertiger Ionen im umgekehrten Verhältnis ihrer Wertigkeit stehen, d. h. sich verhalten wie $1:1/2:1/3$ usw. Es ist nur ein allgemeinerer Ausdruck für dieselbe Sache, wenn man sagt, daß die aus äquimolaren aber verschiedenwertigen Salzlösungen adsorbierten Mengen unstetig variieren entsprechend der Wertigkeit, oder ganze Vielfache einer adsorbierten Menge bilden, die bei dem höchstwertigen Ion als Minimum auftritt. Die Adsorption verschiedener Ionen aus äquimolarer Lösung ist also in bezug auf die Wertigkeit „gequantelt“, ebenso, wie etwa die stöchiometrische Bindung von Hydratwasser gequantelt erscheint. Da adsorbierte Menge $\left(\frac{x}{m}\right)$

und Fällungswert (γ) weiterhin in dem quantitativen Zusammenhang stehen, der durch Gleichung 2 bzw. 2a gegeben ist, so müßten auch die Fällungswerte unstetig variieren, d. h. ebenfalls gequantelt erscheinen.

Nehmen wir nun vorläufig mit H. Freundlich an, daß diese Forderungen von der Erfahrung tatsächlich annähernd erfüllt seien (was also nach den vorangehenden Abschnitten der Verfasser in Abrede stellt), dann müßten sich als weitere quantitative Konsequenz dieser ersten Annahme überhaupt nur drei bis vier Fällungswerte ergeben, unter welche alle Elektrolyte sich einzureihen hätten. Graphisch würde eine solche Funktion zwischen Wertigkeit und den beiden anderen Eigenschaften also keine stetige Abhängigkeit darstellen, sondern eine unstetige treppenartige Kurve ergeben, wie etwa Kurve A in Figur 5 dies skizziert. Es würden überhaupt nur drei oder vier Fällungswerte existieren. Zum mindesten wären experimentell drei bis vier ausgesprochene Häufigkeitsmaxima vorhanden und nach Feststellung des Fällungswertes eines beliebigen Elektrolyten wäre man unmittelbar in der Lage, zu sagen, welcher Wertigkeitsklasse er angehört. Tatsächlich liegt ja nicht nur den Betrachtungen sondern auch den Formeln sowohl von Whetham und Robertson als auch von Freundlich diese

⁸⁰⁾ Fig. 4 zeigt übrigens, worauf schon oben hingewiesen wurde, daß bei sehr kleinen Konzentrationen alle Kurven zusammenlaufen, und daß in diesem Gebiet die Adsorption für die oberen vier Kurven m. a. W. praktisch gleich ist. Hier würde also eine annähernde Erfüllung der Freundlich'schen Annahme c zutreffen. Da nun aber die Fällungswerte nur bei manchen Elektrolyten und nur bei manchen Solen so tief liegen, nützt diese Tatsache nichts für eine allgemeine Theorie der Koagulation, ganz abgesehen von der großen experimentellen Ungenauigkeit in diesem Konzentrationsgebiet.

Annahme ausdrücklich zu Grunde. Erstere Autoren benutzen als Fällungswerte die arithmetischen Mittelwerte aus den Versuchen von H. Schulze, S. E. Linder und H. Picton, letzterer wählt als charakteristische Zahlen die Fällungswerte von verschiedenwertigen Elektrolyten „ähnlichen Charakters“.

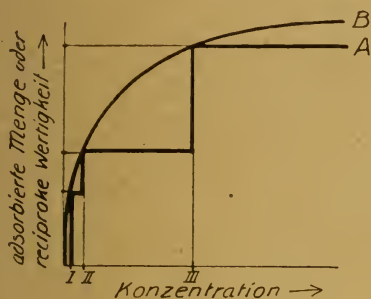


Fig. 5

Daß nun diese Forderung nicht genau den Tatsachen entspricht, hat H. Freundlich selbstverständlich selbst bemerkt. Er führt daher schon in seiner ersten Arbeit als allgemeineres Prinzip die Annahme g ein, daß nämlich außer dem Wertigkeitseinfluß die spezifische Adsorbierbarkeit des fällenden Ions seinen Fällungswert bestimmt (siehe oben Abschnitt 3, g). Trotz gleicher Wertigkeit können Ionen also verschieden stark adsorbiert werden und dementsprechend verschieden stark fallen.

Nun scheinen dem Verfasser aber diese zwei Annahmen miteinander logisch unvereinbar zu sein. Entweder werden die fällenden Ionen verschiedener Wertigkeit gleich stark aus äquimolarer Lösung adsorbiert. Dann gelten die angeführten einfachen, durch Figur 5 A verbildlichten quantitativen Beziehungen zwischen Wertigkeit und Fällungskonzentration. Oder aber die fällenden Ionen werden nicht gleich stark, sondern spezifisch adsorbiert; dann gelten aber auch obige einfachen Beziehungen nicht mehr. Die Wertigkeit ist eine unstetige, die spezifische Adsorbierbarkeit eine stetige Variable. Die von H. Freundlich wiederholt gegebene stetige³¹⁾, in Figur 5 als B bezeichnete Kurve kann nur der zweiten Annahme, nicht aber gleichzeitig auch der ersten entsprechen. Denn

³¹⁾ Als Ordinate erscheint bei H. Freundlich nicht die reziproke Wertigkeit selbst, sondern die bei verschiedenwertigen Ionen bei der Fällung adsorbierten Mengen. Letztere stehen aber im Verhältnis ihrer reziproken Wertigkeiten, und sind ebenso wie letztere unstetige Variablen, wie u. a. aus den Formeln in Abschnitt 3 hervorgeht.

vorläufig wenigstens gibt es nur ganze Zahlen für die Wertigkeit, d. h. nur drei bis vier sprungweise voneinander verschiedene Ordinatenwerte für die graphische Darstellung der ersten Annahme. Ob in Zukunft bei quantitativer Erfassung von Nebervalenzen, Restaffinitäten usw. auch der Wertigkeitsbegriff zur stetigen Variable wird, kommt hier wohl noch nicht in Frage. Mit der Anerkennung aber des Vorhandenseins spezifischer Adsorption von stetiger Variabilität fällt nach Ansicht des Verfassers zwangsläufig die Annahme des Vorhandenseins unspezifischer, d. h. in bezug auf die Wertigkeit gequantelter Adsorption und umgekehrt. Beide Annahmen gleichzeitig scheinen dem Verfasser nicht koexistent zu sein.

III. Quantitative Prüfung der Theorien des Wertigkeitseinflusses.

Trotzdem nach den voranstehenden Ausführungen der Verfasser die bisher vorgeschlagenen Theorien des Wertigkeitseinflusses keineswegs für zureichend ansieht, wäre es doch immerhin möglich, daß die Gleichungen, zu denen sie führen, gute empirische Beziehungen quantitativer Art darstellen. Es wäre ja nicht das erste Mal, daß unzulängliche Theorien gute Rechenformeln ergeben.

17. Zunächst sei die Gültigkeit der Whet-ham-Robertson'schen Beziehung, Gleichung (1), etwas näher untersucht. Rechnerisch ist wohl die einfachste Prüfung diejenige, welche sich aus folgenden Umformungen ergibt. Aus

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} = 1 : x : x^2$$

folgt

$$x = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_2}{c_3} = K \quad (7)$$

d. h. das Verhältnis je zweier aufeinander folgender Fällungswerte soll konstant und $= x$ sein. Man setzt zweckmäßig den Wert des ersten Quotienten $= x_1$, den Wert des zweiten $= x_2$, und stellt fest, ob oder wie weit $x_1 = x_2$ ist. Zur Rückberechnung der $\frac{1}{c}$ -Werte nimmt man das Mittel beider x -Werte.

Der Verfasser hat ziemlich viel Zeit für eine derartige Berechnung von Versuchsreihen verbraucht bis ihm eine graphische Methode einfiel, mit Hilfe derer die Prüfung der Whet-ham-Robertson'schen Beziehung wesentlich schneller und anschaulicher vorgenommen werden kann. Man gelangt zu ihr auf folgende Weise:

Bezieht man die Fällungswerte nicht auf denjenigen des einwertigen Ions, benutzt vielmehr die Zahlen, wie sie der Versuch unmittelbar ergibt, so erhält Gleichung (1) die Form

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = K : Kx : Kx_2 \dots \quad (8)$$

Statt der rechten Seite kann man nun schreiben $= K \cdot x (w_1 - 1) : K \cdot x (w_2 - 1) : K \cdot x (w_3 - 1) \dots$ (9) worin w die Wertigkeit, der Index die Wertigkeitszahl bedeutet. Für beliebige $\frac{1}{c}$ ergibt sich dann die Gleichung

$$\frac{1}{c} = K \cdot x (w - 1),$$

wobei c und w immer denselben Index haben, oder logarithmiert die lineare Funktion

$$\log \frac{1}{c} = \log K + (w - 1) \log x. \quad (10)$$

Da nun x konstant sein soll, ist es auch $\log x$, und da weiterhin nach Gleichung (8)

$K = \frac{1}{c_1}$ ist, kann man schreiben

$$\log \frac{1}{c} = \log \frac{1}{c_1} + K_x (w - 1) \quad (11)$$

oder noch einfacher

$$\log \frac{c_1}{c} = K (w - 1). \quad (11a)$$

Um nun an einem gegebenen Material von Fällungswerten die Gültigkeit der Whetham-Robertson'schen Beziehung zu prüfen, trägt man entsprechend Gleichung (11) im Koordinatennetz als Abszissen die Werte von $(w - 1)$, also 0, 1, 2 ... ein, und errichtet Lote in diesen Punkten. Als Ordinaten kommen offenbar die Logarithmen des Fällungsvermögens³²⁾ $= \frac{1}{c}$

in Frage. Geordnet nach der Wertigkeit des fällenden Ions trägt man diese Werte auf dem entsprechenden „Wertigkeitsstrahl“, d. h. auf dem entsprechenden Lot ein [siehe die folgenden Figuren]³³⁾. Geordnet nach ihrer Wertigkeit erhält man so ein anschauliches Bild des Fällungsvermögens beliebiger Elektrolyte für ein gegebenes Kolloid.

18. In beistehender Figur 6 ist nun zunächst ein derartiges Schaubild der Koagulation von As_2S_3 -Sol entworfen worden. Die benutzten

Zahlen stellen nur eine Auswahl der Zahlen von Tabelle I dar, da bei dem kleinen Maßstab der Figur sonst viele Werte praktisch aufeinander fallen würden. Zur genauen Kennzeichnung der gewählten Zahlen und zum Zwecke der Rückberechnung finden sich in Tabelle II die Zahlen nebst $\log \frac{1}{c}$ nochmals zusammengestellt.

Vorwiegend wurden die Versuche von H.

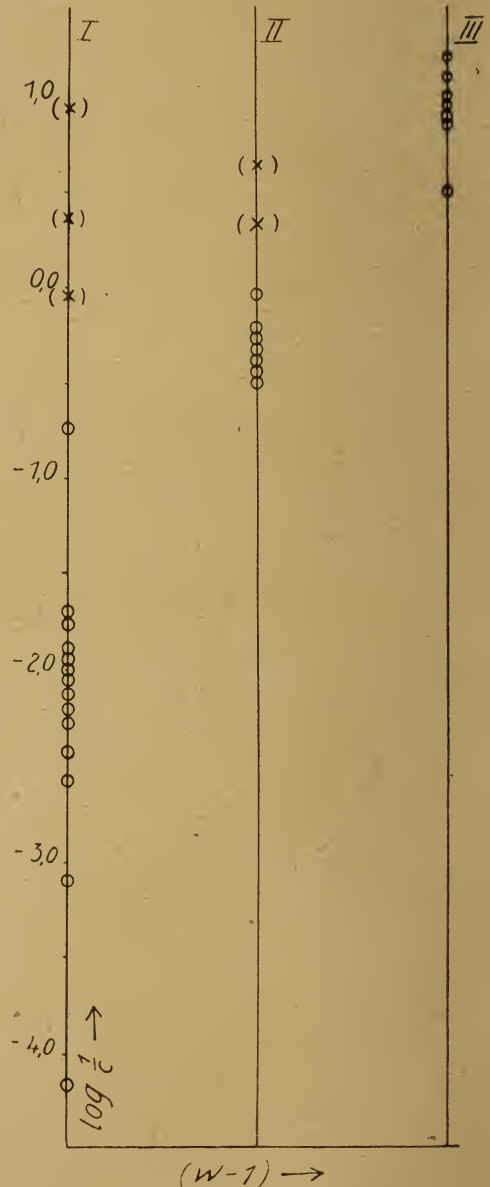


Fig. 6
Koagulation von As_2S_3 -Sol (nach H. Schulze);
graphische Prüfung der Formel
von Whetham-Robertson.

³²⁾ Siehe Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 10, 210 (1919).

³³⁾ Verwendet man in bezug auf die Ordinate logarithmisches Koordinatenpapier, so braucht man natürlich nicht erst die Logarithmen aufzusuchen, sondern kann direkt die reziproken Fällungswerte eintragen.

Schulze benutzt; nur gelegentlich sind, laut besonderer Bezeichnung, einige Zahlen anderer Autoren mit eingefügt worden, die natürlich nur der Größenordnung nach mit den Zahlen von Schulze verglichen werden dürfen.

Tabelle II.
Koagulation von As_2S_3 -Sol
(nach H. Schulze).

Elektrolyt	Fällungs- konzentration c in Millimol/Liter	$\log \frac{1}{c}$
Essigsäure	92530	,03372—5
$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	1178	,92885—4
$\frac{1}{2}$ Oxalsäure	341,8	,46623—3
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	262,2	,58137—3
LiCl	185,4	,73198—3
Na-Azetat	154,3	,81164—3
KNO_3	117,6	,88207—3
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	109,0	,96257—3
KCl	97,9	,00946—2
NH_4Cl	90,3	,04449—2
NaCl	80,6	,09350—2
HNO_3	57,5	,24060—2
HCl	49,4	,30630—2
$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{SO}_4$	8,36	,27779—1
(Anilinchlorid*)	1,08	,96658—1)
(Morphinchlorid*)	0,425	0,38161)
(Neufuchsin*)	0,114	0,94340)
MgSO_4	3,16	,50066—1
FeSO_4	2,77	,55825—1
MnSO_4	2,31	,63563—1
CaCl_2	2,06	,68596—1
NiSO_4	1,88	,72633—1
BaCl_2	1,68	,77507—1
MgCl_2	1,05	,97896—1
$(\text{CuSO}_4)^{**}$	0,924	0,03433)
$(\text{PbCl}_2)^{**}$	0,225	0,64782)
CrCl_3	0,316	0,50103
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	0,141	0,85978
FeCl_3	0,123	0,91016
$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,112	0,95078
AlCl_3	0,090	1,04456
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0,077	1,11126
$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	0,063	1,20202

* Zahlen von H. Freundlich (siehe Tab. I).

** Zahlen von S. E. Linder u. H. Picton (s. Tab. I).

Betrachtet man nun* Figur 6 in Hinblick auf die Gültigkeit der Whetham-Robertson'schen Beziehung, so ergibt sich Folgendes: Gälte die Formel genau, so müßten zunächst alle Fällungswerte gleichwertiger Ionen annähernd auf einen Punkt des betreffenden Wertigkeitsstrahles zusammenfallen. Statt dessen beobachtet man eine erhebliche Streuung der Fällungswerte gleichwertiger Ionen, die besonders groß bei den einwertigen ist.

Eine zweite Forderung der Whetham-Robertson'schen Formel verlangt, daß die

Fällungswerte verschiedenwertiger Ionen in bestehender graphischer Darstellung durch eine gerade Linie miteinander verbunden werden können. Der Leser wird nun gebeten, mit einem Lineal oder einem Stück gefalteten Papiers selbst bei Figur 6 den Versuch zu machen, in wie weit letztere Folgerung zutrifft. Er wird feststellen, einerseits, daß es zweifellos Kombinationen dreier Elektrolyte verschiedener Wertigkeit gibt, die ausgezeichnet der Whetham-Robertson'schen Formel gehorchen, d. h. in Fig. 6 durch eine Gerade miteinander verbunden werden können. Solche „gut stimmenden“ Triaden sind z. B.

Morphinchlorid: PbCl_2 , $\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

HCl, BaCl₂, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$;

KNO_3 , MgSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$;

KCl, MgSO_4 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$;

$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{SO}_4$, MgCl_2 , CrCl_3 usw.

Andererseits wird aber der Leser ohne weiteres zugeben, daß zahlreiche andere Kombinationen auch nicht im Entferntesten auf einer Geraden liegen, und daß somit in diesen Fällen von einer Gültigkeit der Whetham-Robertson'schen Formel gar keine Rede sein kann. Morphinchlorid, MgSO_4 und $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ geben z. B. einen nach oben geöffneten spitzen Winkel statt einer Geraden usw. Ja versucht man systematisch die Anzahl „stimmender“ Kombinationen mit der Anzahl „nicht stimmender“ zu vergleichen, so ergibt sich bald das Resultat, daß die „stimmenden“ Triaden zu den Ausnahmefällen gehören, und daß es mehr ein arithmischer Zufall ist, wenn drei zusammengehörige Fällungswerte der Whetham-Robertson'schen Formel gehorchen.

Insbesondere zeigen die oben herausgehobenen Beispiele „gut stimmender“ Triaden weiterhin, daß das Zutreffen der Whetham-Robertson'schen Beziehung keineswegs eindeutig verknüpft ist mit dem Bestehen einer engeren chemischen Verwandtschaft zwischen den zum Vergleich herangezogenen Ionen. Es ist gewiß richtig, daß sich z. B. die dritte Reihe auf Elektrolyte „ähnlichen Charakters“ bezieht. Bei der ersten Reihe haben wir aber ein organisches Kation, ein Schwermetall-Kation und ein Leichtmetall-Kation, bei der zweiten Reihe sogar H-Ion, ein Erdalkali-Kation und ein Schwermetall-Kation durch die Whetham-Robertson'sche Beziehung miteinander verknüpft. Um zu zeigen, wie genau diese chemisch sinnlos erscheinenden Zusammenstellungen der

Formel gehorchen können, sei die Rückberechnung der ersten beiden Reihen gemäß Gleichung (11) wiedergegeben:

	c beobachtet	c berechnet
Morphinchlorid	0,425	0,425
Pb Cl ₂	0,225	0,222
$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	0,112	0,116
	$K_x = 0,28290$	
H Cl	49,4	49,4
Ba Cl ₂	1,68	1,72
K Fe (SO ₄) ₂	0,063	0,060
	$K_x = 1,45833$	

Die zweite Reihe ist noch dadurch interessant, daß in ihr die extremen Fällungswerte außerordentlich weit auseinander, nämlich im Verhältnis von 1 : 784 liegen.

Um andererseits ein Beispiel dafür zu geben, wie Elektrolyte von durchaus „ähnlichem Charakter“ nicht der Whetham-Robertson'schen Formel zu gehorchen brauchen³⁴⁾, sei folgende Reihe angeführt, wobei die Differenzen noch erheblich dadurch gemildert worden sind, daß wie bei den vorangehenden Reihen ein Mittelwert von K_x genommen wurde:

	c beobachtet	c berechnet
Li Cl	185,4	185,4
Mg Cl ₂	1,05	2,19
$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	0,112	0,026

Beim Mg Cl₂ ist der berechnete Wert also doppelt so groß wie der beobachtete, beim Al₂ SO₄ ungefähr ein Viertel des beobachteten.

19. Bekanntlich stützte W. C. Whetham seine Formel ebenfalls auf die Zahlen von H. Schulze und insbesondere von S. E. Linder und H. Picton. Bei den letzteren, besonders gut zur Theorie „stimmenden“ Werten benutzte Whetham die arithmetischen Mittel der Sulfat-Fällungswerte. Nun sind diese Mittelwerte genommen aus Zahlenreihen, die bei einwertigen Ionen zwischen 750 und 1116 (in relativen Einheiten), bei zweiwertigen zwischen 88 und 341, bei dreiwertigen zwischen 60 und 165 variieren. Die Variationsbreite ist also, wie auch aus Tabelle I hervorgeht, sehr erheblich, die Berechtigung, das arithmetische Mittel zu ziehen, daher fraglich, und die relativ gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung offenbar zufällig.

Nun geben S. E. Linder und H. Picton übrigens selbst ein Verhältnis an, das sie offenbar als typisch für den Einfluß der Wertigkeit ansehen, nämlich Al Cl₃ : Cd SO₄ : H₂ SO₄ = 1 : 16,4 : 750 bzw. bei „jonarer“ Konzentration

1 : 16,4 : 1500. Berechnet man diese Werte gemäß der Whetham-Robertson'schen Formel, so zeigt sich sehr schlechte Uebereinstimmung. Statt 1 : 92 : 1504 (beob.) ergibt sich rechnerisch z. B. die Reihe 1 : 92 : 8391, und auch graphisch lassen sich die Logarithmen der reziproken Fällungswerte nicht durch eine Gerade vereinigen.

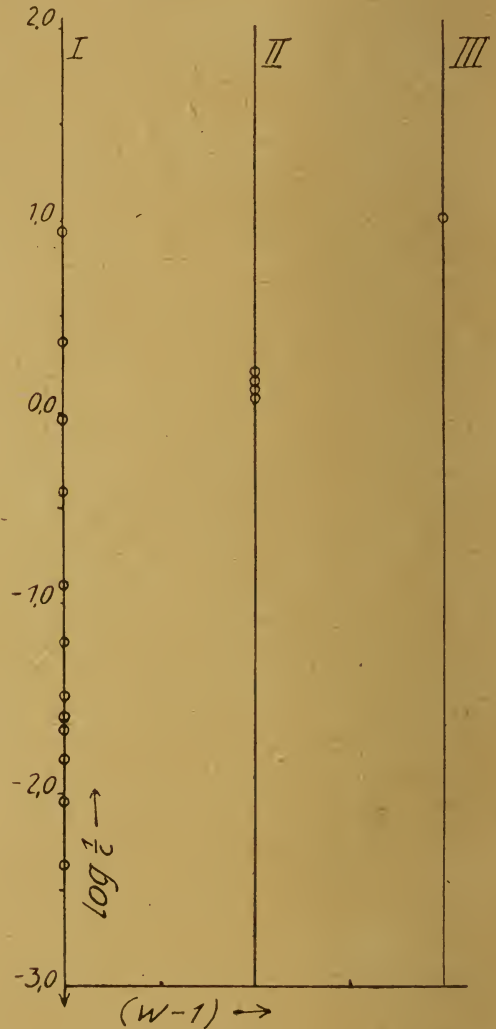


Fig. 7

Koagulation von As₂S₃-Sol (nach H. Freundlich);
graphische Prüfung der Formel
von Whetham-Robertson.

Um zu zeigen, daß nicht etwa nur die Zahlen von Schulze, Linder und Picton dies Verhalten zeigen, ist in Fig. 7 ein entsprechendes Schaubild der Fällungsversuche von H. Freundlich (loc. cit. 1912) für das As₂S₃-Sol wiedergegeben worden. Die zu Grunde gelegten Zahlen finden sich in Tabelle III; einige der

³⁴⁾ Wie erwähnt, hat bereits H. Freundlich (loc. cit. 1907, 1910) auf das Versagen obiger Beziehung in manchen Fällen hingewiesen.

Tabelle III.
Koagulation von As_2S_3 -Sol
(nach H. Freundlich).

Elektrolyt	Fällungs- konzentration c in Millimol/Liter	$\log \frac{1}{c}$
$\frac{1}{3} \text{K}_3\text{-Zitrat}$	>240	,61979-3
K-Azetat	110	,95860-3
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	65,6	,18310-2
LiCl	58,4	,23359-2
KCl	49,5	,30593-2
NH_4Cl	42,3	,37366-2
HCl	30,8	,51145-2
Guanidinnitrat	16,4	,78516-2
Strychninnitrat	8,0	,09691-1
Anilinchlorid	2,52	,59860-1
p-Chloranilinchlorid	1,08	,96658-1
Morphinchlorid	0,425	0,37161
Neufuchsin	0,114	0,94310
MgSO_4	0,810	0,09151
MgCl_2	,717	,14448
CaCl_2	,649	,18776
SrCl_2	,635	,19791
AlCl_3	0,093	1,03151

zwei- und dreiwertigen Salze sind der graphischen Deutlichkeit halber unberücksichtigt geblieben. Auch hier wird der Leser finden, daß einige Kombinationen gut der Whetham-Robertson'schen Beziehung gehorchen, d. h. sich graphisch durch eine gerade Linie verbinden lassen, daß aber bei anderen Kombinationen jeder Versuch einer derartigen Verknüpfung aussichtslos ist. Für ersteren Fall sei folgendes Beispiel gegeben:

	c beobachtet	c berechnet
Strychninnitrat	8,0	8,0
MgSO_4	0,810	0,836
AlCl_3	0,093	0,087

Die Beispiele für letzteren Fall sind so zahlreich, daß ihre besondere Aufzählung überflüssig erscheint.

20. Die folgenden Figuren 8 und 9 sowie Tabellen IV und V zeigen, daß bei anderen Solen ganz dieselben Verhältnisse bestehen. Beim HgS -Sol gehorcht z. B. die Reihe

$\text{AgNO}_3 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \frac{1}{2} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,
beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol die Reihe

K-Pikrat : $\text{K}_2\text{CrO}_4 : \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
oder gar die Reihe

K-Pikrat (I) : $\text{K}_3\text{-Citrat}$ (III) : $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (IV)
der Whetham-Robertson'schen Beziehung, während andere Kombinationen schlecht oder gar nicht der Formel entsprechen.

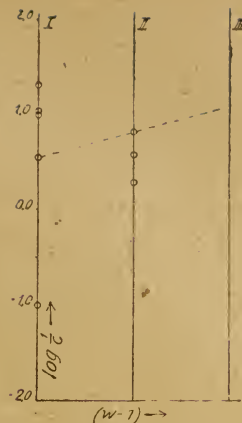


Fig. 8
Koagulation von HgS -Sol (nach H. Freundlich
und W. Schucht);
Prüfung nach Whetham-Robertson.

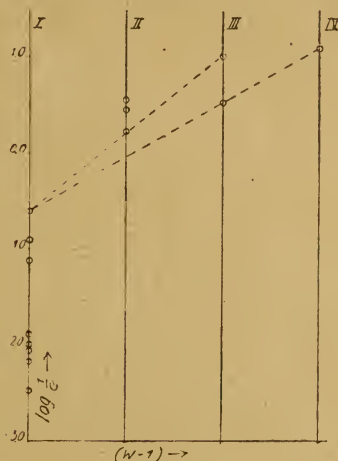


Fig. 9
Koagulation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (nach H. Freundlich
und J. Gann);
Prüfung nach Whetham-Robertson.

Tabelle IV.
Koagulation von HgS -Sol
(nach H. Freundlich und W. Schucht)

Elektrolyt	Fällungs- konzentration c in Millimol/Liter	$\log \frac{1}{c}$
NH_4Cl	10,2	,99140-2
AgNO_3	0,28	0,55284
Neufuchsin	0,097	1,01323
Auramin	0,094	1,02687
Brillantgrün	0,048	1,31876
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,51	0,29243
CuSO_4	0,26	0,58503
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,15	0,82391
$\frac{1}{2} \text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3$	0,082	1,08619

Tabelle V.
Koagulation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol
(nach H. Freundlich und J. Gann).

Elektrolyt	Fällungs- konzentration c in Millimol/Liter	$\log \frac{1}{c}$
K J	ca. 300	,52288—3
K Br	150	,82391—3
K C N S	112	,95078—3
K Cl	100	,00000—2
Na Cl	77	,11351—2
K - Benzoat	13	,88606—2
K - Salizylat	8	,09691—1
K - Pikrat	4	,39794—1
K_2CrO_4	0,60	0,22185
$\text{K}_2\text{-Oxalat}$	0,36	0,44370
K_2SO_4	0,28	0,55284
$\text{K}_3\text{-Zitrat}$	0,30	0,52288
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,10	1,00000
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,08	1,09691

Stellt man die Daten anderer Koagulationsversuche z. B. der von H. Freundlich und W. Leonhardt (loc. cit. 1915) am $\text{MoO}_2\text{H}_2\text{O}$ - und am V_2O_5 -Sol in analoger Weise graphisch dar, so ergeben sich ganz entsprechende Verhältnisse.

21. Zusammenfassend scheinen dem Verfasser voranstehende Erörterungen zu zeigen, daß die quantitative Formulierung der Schulze'schen Regel von Whetham-Robertson auch als Rechenformel von keinerlei allgemeinerer Bedeutung ist. Die Formel stimmt zwar gelegentlich ausgezeichnet, doch ist dies offenkundiger Zufall. Denn einmal hängt das Zutreffen der Formel keineswegs von einer etwaigen chemischen Verwandtschaft der durch sie zusammengefaßten Elektrolyte ab; ganz heterogene Elektrolyte können ihr gehorchen. Andererseits ist aber von vornherein wegen der großen Streuung der Fällungswerte gleichwertiger Elektrolyte ein allgemeineres Zutreffen der Gleichung gar nicht zu erwarten.

Der Einfluß der Wertigkeit der fällenden Elektrolyte wird durch die Whetham-Robertson'sche Gleichung nicht quantitativ mit dem Fällungswert verknüpft.

22. Schon aus voranstehenden Erörterungen kann man schließen, daß es nicht viel besser auch um die Anwendbarkeit der Gleichung bestellt sein wird, welche aus der Freundlich'schen Adsorptionstheorie oben für den Wertigkeitseinfluß abgeleitet wurde (Gleichung 5, 5a und 6). Denn das Haupthindernis für

eine allgemeinere Geltung, die große Streuung innerhalb der Fällungswerte von Elektrolyten gleicher Wertigkeit, bleibt ja bestehen, gleichgültig welches die spezielle Form der quantitativen Verknüpfung ist.

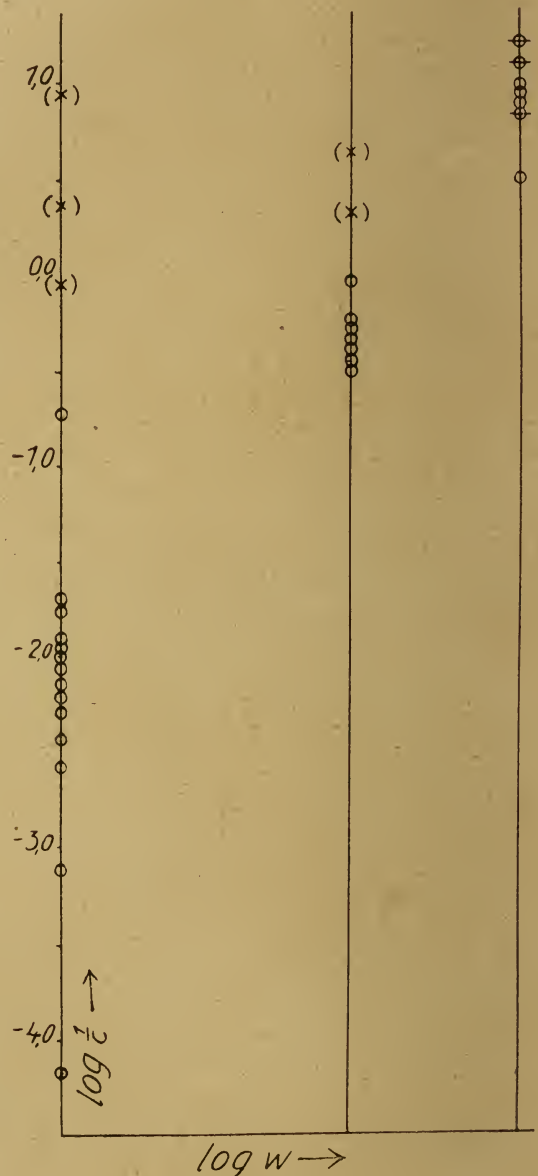


Fig. 10
Koagulation von As_2S_3 -Sol (nach H. Schulze);
graphische Prüfung gemäß der Adsorptionstheorie.

Man kann nun ganz analog wie bei der Whetham-Robertson'schen Formel auch die aus der Adsorptionstheorie folgende Gleichung graphisch in ähnlich bequemer Weise prüfen. Hierzu braucht man nur Gleichung (6) zu schreiben

$$\log \frac{1}{c} = \log K + n \cdot \log w = \log \frac{1}{c_1} + n \cdot \log w$$

und wie oben ein „Fluchtlinienbild“ zu entwerfen. Nur tritt im vorliegenden Falle statt der Abszisse ($w-1$) die Abszisse $\log w$ auf. Es sind also in den Abständen 0, $\log 2$, $\log 3 \dots$ die „Wertigkeitsstrahlen“ als Lote zu errichten.

Als Ordinaten bleiben die Werte von $\log \frac{1}{c}$. Beim

Zutreffen der Adsorptions-Wertigkeitsformel müssen sich wiederum gerade Linien durch mindestens drei Punkte auf den Wertigkeitsstrahlen legen lassen.

Da die Zahlen von $\log \frac{1}{c}$ für verschiedene

Beispiele bereits in voranstehenden Tabellen enthalten sind, genügt hier die Wiedergabe der Schaubilder.

In Fig. 10 ist zunächst nochmals das Material von H. Schulze (Tabelle II) entsprechend der Adsorptionstheorie-Gleichung dargestellt. Wenn der Leser wiederum versucht, durch drei Punkte gerade Linien zu legen, so findet er wie bei der Prüfung der Whetham-Robertson'schen Formel ebenfalls eine Reihe von Elektrolytkombinationen, die der Formel gehorchen. Solche Serien sind z. B.

Morphinchlorid, PbCl_2 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$;

Anilinchlorid, CuSO_4 , CrCl_3 ;

$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{SO}_4$, PbCl_2 , $\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

HCl , MgCl_2 , $\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

LiCl , BaCl_2 , $\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ usw.

Als Rechnungsbeispiele seien folgende zwei Reihen wiedergegeben:

	c beobachtet	c berechnet
LiCl	185,4	185,4
BaCl_2	1,68	1,72
$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,112	0,112
	$n = 6,75$	
Morphinchlorid	0,425	0,425
PbCl_2	0,225	0,218
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	0,141	0,145
	$n = 0,9625$	

Beim zweiten Beispiel ist jeder Fällungswert laut Tabelle II von einem anderen Beobachter, nach einer anderen Methode und an einem anderen Sol gewonnen worden; trotzdem stimmt die Gleichung ausgezeichnet.

Neben diesen „stimmenden“ Serien lassen sich aber noch mehr „nicht stimmende“ Serien feststellen, wie Fig. 10 ohne weiteres zeigt.

Ganz dasselbe gilt für die eigenen Versuche von H. Freundlich am As_2S_3 -Sol, wie sie in Fig. 11 graphisch dargestellt worden sind. Neben „stimmenden“ Serien, wie sie Freund-

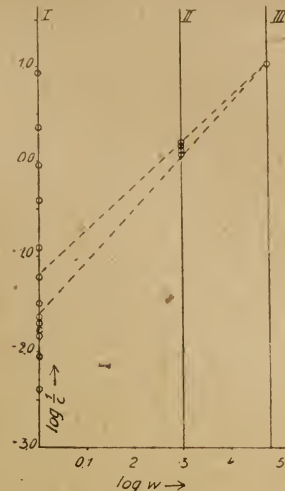


Fig. 11

Koagulation von As_2S_3 -Sol (nach H. Freundlich); graphische Prüfung gemäß der Adsorptionstheorie.

lich schon selbst berechnet hat, finden sich noch mehr „nicht stimmende“. Es stimmen z. B. die Reihen:

Guanidinnitrat, SrCl_2 , AlCl_3 ;

NH_4Cl , MgSO_4 , AlCl_3 .

Schließlich ist in Fig. 12 und Fig. 13 noch die entsprechende graphische Prüfung beim HgS - und beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol vorgenommen worden. Beim HgS -Sol stimmen z. B. die Serien:

NH_4Cl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\frac{1}{2} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$;

AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\frac{1}{2} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$;

beim positiven $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol stimmen z. B. die Triaden:

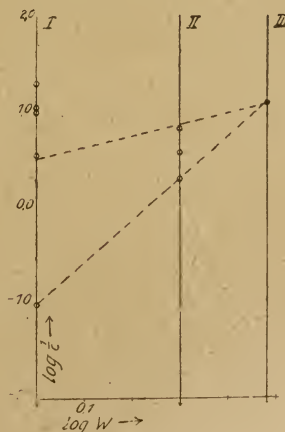


Fig. 12

Koagulation von HgS -Sol (nach H. Freundlich und W. Schucht); graphische Prüfung gemäß der Adsorptionstheorie.

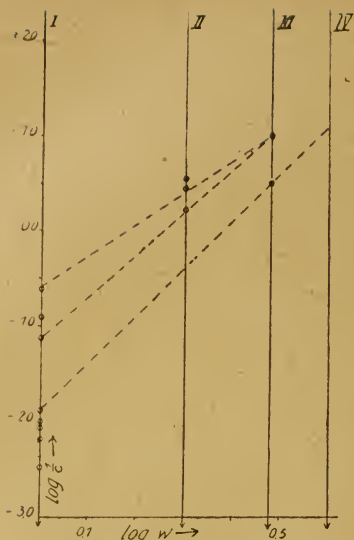


Fig. 13

Koagulation von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (nach H. Freundlich und J. Gann);
graphische Prüfung gemäß der Adsorptionstheorie.

K-Pikrat³⁵⁾, K_2 -Oxalat, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$;

K-Benzoeat, K_2CrO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$;

NaCl (I), K_3 -Zitrat (III), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (IV);

dagegen keine viergliedrige Reihe, da das vierwertige $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ nur sehr wenig stärker fällt als das dreiwertige $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, bei der graphischen Darstellung in Fig. 11 also zu tief liegt³⁶⁾.

23. Zusammenfassend ergibt die graphische Prüfung der aus der Adsorptionstheorie abgeleiteten Formel für den Einfluß der Wertigkeit auf den Fällungswert genau dasselbe wie die Prüfung der Whetham-Robertson'schen Gleichung: Auch als Rechenformel ist die Adsorptionstheorie-Gleichung von keinerlei allgemeiner Bedeutung. Sie stimmt insbesondere nicht besser (und nicht schlechter) als die Gleichung von Whetham-Robertson. Genau so wie z. B. H. Freundlich auf die Unzulänglichkeit der letzteren Formel gegenüber der Erfahrung in verschiedenen Fällen mit Recht hingewiesen hat, — genau so kann der gleiche Vorwurf gegenüber der aus der Adsorptionstheorie folgenden und von Freundlich implizite selbst wiederholt benutzten Be-

ziehung erhoben werden³⁷⁾. Neben Fällen ausgezeichneten Uebereinstimmung gibt es zahlreiche, in denen das Gegenteil der Fall ist. Auch ein „ähnlicher Charakter“ der Elektrolyte ist nicht ausschlaggebend im einen oder im anderen Sinne. Es ist Zufall, wenn zwischen drei Punkten der drei „Wertigkeitsstrahlen“ gerade Linien gezogen werden können usw.

IV. Schlußbemerkungen.

24. Der Verfasser gelangt also zu dem negativen Resultat, daß die bisherigen Theorien des Wertigkeitseinflusses auf das Fällungsvermögen der Elektrolyte noch nicht zu einer Erklärung geführt haben, die allgemeinere Geltung beanspruchen kann. Es sei nochmals hervorgehoben, daß in ausgewählten Fällen z. B. die Freundlich'sche Adsorptionstheorie qualitativ wie quantitativ mit der Erfahrung durchaus übereinstimmt. Aber andererseits ist der Wert einer Theorie „für ausgewählte Fälle“ offenbar sehr beschränkt; man möchte, konkret gesprochen, doch nicht nur eine Theorie z. B. möglichst ähnlicher, sondern umgekehrt eine Theorie möglichst verschiedenartiger Koagulatoren haben. Es ist dem Verfasser auch bekannt, daß manche Forscher Theorien aufstellen zum Zwecke, sie zu „beweisen“, einen solchen „Beweis“ aber als erbracht ersehen, falls sich einige Fälle finden, welche zu der Theorie stimmen. Dagegen meint der Verfasser, daß Theorien nicht zum Zwecke ihres Beweises oder ihrer Widerlegung, sondern dazu aufgestellt werden sollten, möglichst viele Erscheinungen qualitativ und quantitativ möglichst genau kontrollieren zu können. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es aber bei ruhiger Betrachtung der Sachlage mindestens zweckmäßig, das Band nochmals aufzuknüpfen, das die bisherigen Theorien des Wertigkeitseinflusses um die Tatsachen geschlungen haben, da es offenbar für ihre widerspruchsfreie Vereinigung einstweilen noch zu eng ist. Der Verfasser würde es als ein durchaus positives Resultat betrachten, falls er die Fachgenossen von dieser Notwendigkeit im Hinblick auf die bisherigen Theorien des Wertigkeitseinflusses überzeugt hätte.

³⁵⁾ Das sich übrigens sonst sehr anomal verhält; siehe H. Freundlich u. J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 127 (1916).

³⁶⁾ Auch bei den Versuchen von H. Paine [Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912)] über die Koagulation des Kupferoxydsols ergab sich, daß das vierwertige $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ schwächer fällt, als der Freundlich'schen Theorie entsprechen würde.

³⁷⁾ Wie erwähnt, ist die oben als „Adsorptionstheoriegleichung“ bezeichnete Formel nicht explizit in den Arbeiten H. Freundlich's entwickelt worden. Die mannigfaltigen Berechnungen des Wertigkeitseinflusses in Elektrolytsystemen, die sich in den Arbeiten dieses Forschers (schon loc. cit. 1907) finden, laufen aber rechnerisch auf die hier explizit entwickelte Gleichung hinaus.

25. Als ein Hauptirrtum in den bisherigen Theorien der Elektrolytkoagulation besonders suspensoider Kolloide erscheint dem Verfasser die Ueberschätzung des Wertigkeitsinflusses³⁸⁾. Die Wertigkeit ist gar nicht, wie bisher meist angenommen wurde, das ausschlaggebende Moment bei der Elektrolytfällung suspensoider Kolloide. Man erkennt diesen Irrtum vielleicht erst deutlich, wenn man ein größeres Material an Fällungswerten übersichtlich zusammenstellt, wie dies hier z. B. in Tabelle I oder noch besser bei den graphischen Darstellungen versucht worden ist. Wenn man hierbei sieht, daß trotz gleicher Wertigkeit die Fällungswerte um mehrere Dezimalen variieren können, daß zweiwertige Ionen zuweilen größere Fällungswerte haben als einwertige, daß schon jetzt auf Grund des bisherigen, ziemlich willkürlichen Materials ein stetiger Uebergang zwischen den Fällungswerten der einzelnen Wertigkeitsklassen angenommen werden muß usw., dann erscheint es mit den Tatsachen unvereinbar, der unstetigen, unschmiegsamen Variable der Wertigkeit ihre bisherige zentrale Stellung weiter zu belassen.

Dem entsprechend ist die Schulze'sche Regel nur eine grobe „Ueberschlagsregel“, nicht jedoch eine Gesetzmäßigkeit, die einer genaueren rechnerischen Fassung zugänglich wäre.

26. Statt der unstetigen Variable: Wertigkeit muß offenbar in einer künftigen Theorie der Elektrolytkoagulation eine stetige Variable erscheinen, deren Variation auch die bisher der Wertigkeit zugeschriebenen Unterschiede der Fällungswerte in sich einschließt. Statt der Wertigkeit muß ein ihr übergeordneter physikalisch-chemischer Faktor eingeführt werden.

Der Verfasser ist keineswegs in der Lage, diese physikalisch-chemische Variable zu nennen, welche an die Stelle der Wertigkeit zu treten hat. Die Adsorbierbarkeit des fällenden Ions scheint nach obigen Ausführungen jedenfalls nicht, zum mindesten nicht allein der physikalisch-chemische Faktor zu sein, der für die Unterschiede in der Fällungswirkung verschiedener Elektrolyte verantwortlich zu machen ist. Das Einzige, was der Verfasser in dieser Hinsicht zu sagen vermag, ist zunächst die Wiederholung des schon vielfach gemachten Hinweises, daß die Hauptvariable der Elektrolytkoagulation eine

physikalisch-chemische Eigenschaft sein muß, die im Sinne der bekannten Ionenreihen variiert. Auch innerhalb dieser Reihen bestehen deutliche Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedenwertiger Ionen, ohne daß sprungweise Unterschiede auftreten. Welche von den zahlreichen physikalisch-chemischen Eigenschaften³⁹⁾, die gemäß der Hofmeister'schen Ionenreihe variieren, hier ausschlaggebend ist, bleibt noch zu untersuchen; Vermutungen sind zunächst zwecklos.

Weiterhin erscheint aber dem Verfasser von großer Wichtigkeit für eine künftige Theorie der Elektrolytkoagulation suspensoider Kolloide, daß die Wirkung des zweiten, nach der bisherigen Auffassung bei der Suspensoidfällung ziemlich unbeteiligten Ions⁴⁰⁾ als ganz gleichberechtigt mit in Rechnung gesetzt wird. Als gleichgeladenes Ion besitzt dieses zweite Ion bekanntlich meist peptisierende Eigenschaften, und nur eine Theorie, welche dieser doppelten Wirkung eines zugesetzten Elektrolyten Rechnung trägt, kann offenbar zu genaueren quantitativen Resultaten gelangen. Aus diesem Grunde erscheint für die Zukunft ein näheres Studium des Peptisationsvermögens der einzelnen Ionen ebenso wichtig, wie es die Untersuchung des Koagulationsvermögens in der Vergangenheit gewesen ist. Wenn wir einmal ähnlich umfangreiche Zahlentabellen für das Peptisationsvermögen der Ionen aufstellen können, wie wir sie schon jetzt für ihre entgegengesetzte Wirkung haben, so ist eine erhebliche Förderung der Theorie der Elektrolytfällung zu erwarten⁴¹⁾.

27. Bekanntlich sind nicht nur die „Jonenreihen“ von F. Hofmeister zuerst bei der

³⁹⁾ Die umfangreichsten Sammlungen derartiger Ionenreihen finden sich wohl in den Arbeiten von J. Traube, Verhandl. d. D. physik. Gesellsch. **10**, 880 (1908); Pflüger's Arch. **132**, 511 (1910). Daß durch die Angabe: alle die verschiedenartigen physikalisch-chemischen, biologischen, medizinischen usw. Vorgänge, bei denen diese Reihen beobachtet wurden, seien Äußerungen des „Haftdruckes“, ein begrifflicher Fortschritt erzielt würde, vermag der Verfasser allerdings nicht einzusehen — obschon er bereitwilligst hervorhebt, daß sich sehr nachdenkliche und beachtenswerte Erörterungen in diesen Arbeiten finden.

⁴⁰⁾ Siehe z. B. H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 408 (1910).

⁴¹⁾ Als außerordentlich vielversprechendes Ausgangsmaterial für solche systematische Peptisationsstudien erscheinen z. B. die festen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel-Pseudomorphosen nach Alaunkristallen, die V. Kohl-schütter (Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 1, 1918) vor kurzem beschrieben hat.

³⁸⁾ An dieser Ueberschätzung hat der Verfasser in seinen bisherigen Arbeiten selber teilgenommen.

Fällung emulsoider Kolloide beobachtet worden, sondern die deutliche Beteiligung des zweiten, gleichgeladenen Ions ist ebenfalls charakteristisch für die Fällung dieser Art Kolloide (Pauli). Nach Ansicht des Verfassers würde also die weitere Entwicklung der Koagulationstheorie suspensoider Kolloide zu einer gewissen Annäherung an diejenige emulsoider Systeme führen. Bedenkt man, daß das hier im Vordergrund stehende Solvationsvermögen sowohl des Kolloids als auch des fällenden und peptisierenden Ions ebenfalls eine stetige Variable ist, und daß seine Rolle auch bei typischen Suspensoiden wegen der Beteiligung der stets hydratisierten Ionen niemals gleich Null werden kann⁴²⁾, so erscheint die Annahme nicht ungereimt, daß die Elektrolytfällung ausgesprochen solvatisierter Kolloide eigentlich den umfassenderen Fall darstellt. Es stimmt zu dieser Auffassung die oben erwähnte Tatsache, daß Uebergangssysteme, wie kolloider Schwefel oder die Vanadin- und Molybdänsäure-Sole den Einfluß der Ionenreihen deutlicher zeigen als z. B. das typisch suspensoides As_2S_3 -Sol. Mit steigender Solvation differenzieren sich die Ionenreihen immer stärker, die „Streuung“ der Fällungswerte und verwandter Größen im obigen Sinne wird immer größer.

Dies hebt bereits G. R. Mines⁴³⁾ in einer viel zu wenig beachteten Arbeit hervor: „H. Picton und S. Linder fanden, daß das Wasserstoffion nur um wenig stärker ändernd als das Natriumion auf die Ladung des kolloiden As_2S_3 wirkt; W. B. Hardy fand beim Goldsol das H^+ zweimal so stark als das Na-Ion und beim Mastix 30 mal stärker als Na^+ ; während im Falle des kolloiden Nastvogel'schen Osazons von H. J. H. Fenton und W. A. R. Wilks gezeigt werden konnte, daß das Wasserstoffion eine ca. 300 mal so große Wirkung als das Natriumion hat; und endlich bei solchen Solen, wie es z. B. eine Lösung von Eiklar ist, ist die Wirksamkeit des Wasserstoffions auf die Ladung viele Millionen mal größer als die des

Natriumions“ (loc. cit. S. 199). Ein Parallelismus zwischen der Reihe: As_2S_3 bzw. Au-Sol, Mastix, Osazon, Eiklar und dem Grade ihrer emulsoiden Beschaffenheit ist offenbar vorhanden. Im Sinne der Whetham-Robertson'schen Beziehung kommt daher G. R. Mines allgemein zu dem Schluß, daß „bei den typischen Emulsoiden der Wert von x von einer viel höheren Größenordnung ist“. Das x stellt bekanntlich die Zahlenkonstante obiger Beziehung, nach der hier gebrauchten graphischen Methode aber die Tangente des Neigungswinkels der Geraden dar. Bei Emulsoiden würde also die Gerade einen wesentlich spitzeren Neigungswinkel zur Ordinate zeigen als bei typischen Suspensoiden, vorausgesetzt, daß die Whetham-Robertson'sche Gleichung allgemeinere Bedeutung hätte, was nach Obigem allerdings nicht der Fall ist.

Von besonderem Interesse erscheint dabei, daß diese größere Spezifität der Ionenwirkung keineswegs auf solvatisierte Emuloide beschränkt ist, sondern daß ganz allgemein eine flüssige Beschaffenheit der dispersen Phase in diesem Sinne zu wirken scheint. So findet G. R. Mines, daß sich in bezug auf die Fällung durch einfache bzw. komplexe dreiwertige Ionen Olivenölemulsionen gerade so verhalten wie z. B. (ungekochte) Lösungen von Eiklar oder Hämoglobin, im Gegensatz zu gekochten Eiklarlösungen und typischen Suspensoiden wie Gold, As_2S_3 usw. In analoger Weise ist die Streuung der Ionenreihe sehr erheblich (wie oben gezeigt) beim Schwefelsol, dem man zwar zweifellos eine annähernd „emuloide“, nicht jedoch eine deutliche „hydrophile“ Beschaffenheit zuzuschreiben vermag. Ähnlich wie bei gewissen Viskositätserscheinungen spielt also auch hier die rein physikalische Beschaffenheit der dispersen Phase eine Rolle, und die von manchen Autoren stark hervorgehobene Ähnlichkeit z. B. verdünnter Oelemulsionen mit typischen Suspensoiden gilt offenbar nur mit wesentlichen Beschränkungen.

Der Verfasser kommt also zu dem Schluß, daß die bisher übliche Unterscheidung zwischen Suspensoid- und Emulsoidfällung schärfer durchgeführt worden ist, als es für die Erklärung der Fällungsvorgänge zweckmäßig erscheint, und daß umgekehrt eine Annäherung und möglichst gemeinsame Betrachtung beiderlei Phänomene für ihre Aufklärung förderlicher ist. Eine allgemeine Theorie der Fällung solvatisierter Kolloide muß offenbar auch den Fall in sich einschließen, in dem die Variable des Solvations-

⁴²⁾ Wie der Verfasser a. a. O. (Kolloidchem. Beih. 10, 286, 1919) dargelegt hat, kann man z. B. im Sinne der Ueberlegungen von G. v. Hevesy folgern, daß bei der Entladung eines kolloiden Teilchens durch ein hydratisiertes Ion auch der Hydratationsgrad des letzteren beeinflusst wird, nämlich abnimmt.

⁴³⁾ G. R. Mines, Kolloidchem. Beih. 3, 191 (1912). Für die Fällung mit dreiwertigen Ionen hebt schon dieser Forscher hervor, „daß es nicht die einfache Wertigkeit ist, welche die Wirksamkeit der Ionen bestimmt“.

grades einer der beteiligten dispersen Phasen sehr klein wird, diese m. a. W. als suspensoide Phase auftritt. In diesem Falle verkleinern sich auch die spezifischen Ionenwirkungen, genauer: die Maßzahlen ihres „lyotropen Wertes“, und der elektrische „Wertigkeitseinfluß“ tritt stärker hervor. Niemals erreichen jedoch diese Maßzahlen den Wert Null, wie aus den Erörterungen dieser Arbeit entnommen werden muß, so daß unter allen Umständen auch bei der Fällung typischer Suspensoide der lyotropen Wirkung Rechnung zu tragen ist.

Zum Schluß sei der Hinweis gestattet, daß der Verfasser zu den voranstehenden, wesentlich kritischen Ueberlegungen ganz gegen seinen Willen gezwungen wurde⁴⁴⁾, durch den Versuch nämlich, seine a. a. O. publizierten Versuche an Kongorubin mit den bisherigen Theorien des Wertigkeitseinflusses in Zusammenhang zu setzen. Insbesondere die Willkürlichkeit der aufgestellten quantitativen Beziehungen zwischen Wertigkeit und Fällungsvermögen trat hierbei so lebhaft in Erscheinung, daß der Verfasser rückwärts die ganze Frage des Wertigkeitseinflusses zunächst zu seiner eigenen Aufklärung nochmals studierte. Auf den speziellen Fall des Kongorubins, der, wie schon a. a. O. bemerkt, sich in nichts Wesentlichem etwa vom Fall des As_2S_3 -Sols unterscheidet, wird in einer gleichzeitig erscheinenden kleinen Arbeit in den „Kolloidchemischen Beiheften“ in diesem Zusammenhang eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Es werden die bisherigen Theorien des Wertigkeitseinflusses bei der Elektrolytkoagulation der Suspensoide, ferner ein größeres Material an Fällungswerten aus der Literatur zusammengestellt.

2. Es wird aus der Freundlich'schen sog. Adsorptionstheorie der Elektrolytfällung eine explizite quantitative Beziehung zwischen Wertigkeit und Fällungsvermögen entwickelt, welche lautet

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = 1 : 2^n : 3^n \dots$$

⁴⁴⁾ Um die fast unvermeidlichen Mißverständnisse bei einer derartigen kritischen Betrachtung wie der vorliegenden möglichst auszuschalten, hat der Verfasser das Manuskript vor der Drucklegung Herrn Prof. H. Freundlich zur Durchsicht übersandt. In der Tat hat der darauffolgende Briefwechsel den Verfasser zu mehrfachen Aenderungen veranlaßt, ohne daß freilich eine weitergehende Uebereinstimmung zu erzielen war. Herr Prof. Freundlich beabsichtigt daher in einem der nächsten Hefte selbst zu der Angelegenheit das Wort zu ergreifen.

analog der Beziehung von Whetham-Robertson

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} \dots = 1 : x : x^2 \dots$$

worin c_1 , c_2 und c_3 die Fällungswerte ein-, zwei- und dreiwertiger Elektrolyte, n und x Konstanten sind.

3. Eine ausführliche Besprechung der bisherigen Theorien führt zu dem Schluß, daß keine derselben in begrifflicher Hinsicht zur Zeit befriedigen kann. Insbesondere findet der Verfasser, daß auch die Freundlich'sche Theorie Widersprüche sowohl gegenüber der Erfahrung als auch in sich aufweist.

4. Zwecks näherer Prüfung der quantitativen Folgerungen der bisherigen Theorien wird ein graphisches Verfahren entwickelt, welches u. a. auch gestattet, die Koagulationsverhältnisse eines Sols, geordnet nach der Wertigkeit der Koagulatoren, übersichtlich darzustellen. Die graphische und rechnerische Prüfung ergibt, daß obige Beziehungen zwar gelegentlich, indessen nur zufällig zutreffen, und daß die eventuelle Gültigkeit unabhängig davon ist, ob chemisch ähnliche oder unähnliche Koagulatoren miteinander verglichen werden.

5. Die sog. Schulze'sche Regel über den Einfluß der Wertigkeit auf das Fällungsvermögen ist nur eine grobe Ueberschlagsregel, nicht jedoch eine quantitativ faßbare Gesetzmäßigkeit.

6. Es ergibt sich als Endresultat, daß die Rolle der Wertigkeit als ausschlaggebender Faktor bei diesen Koagulationsvorgängen erheblich überschätzt worden ist. Dies geht u. a. daraus hervor, daß die Fällungswerte gleichwertiger Elektrolyte um mehrere Dezimalen variieren können, daß einwertige Salze kleinere Fällungswerte haben können als zweiwertige, daß die Fällungswerte der einzelnen Wertigkeitsklassen stetig ineinander übergehen, zum Teil sich sogar überschneiden usw. An die Stelle der unstetigen Variable der Wertigkeit muß in der Theorie der Elektrolytkoagulation eine stetig veränderliche physikalisch-chemische Größe treten.

7. Es werden einige Vermutungen über die zukünftige Theorie der Elektrolytkoagulation suspensoider Kolloide vorgebracht und insbesondere darauf hingewiesen, daß eine allgemeine Theorie solvatisierter Kolloide auch den Spezialfall der nicht oder schwach solvatisierten m. a. W. suspensoiden Kolloide einschließen würde. Eine gemeinschaftliche theoretische Behandlung der Fällung suspensoider und emulsoider Kolloide ist daher anzustreben.

September 1919.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Senftleben, H., u. E. Benedict, Ueber die Beugung des Lichtes an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen. (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 21, 144, 1919.)

Bei sehr intensiver Bestrahlung einer C-haltigen Flamme läßt sich die Wirkung der Flamme als trübes Medium nachweisen. In seinem Absorptionsvermögen verhält sich hier der C anders als der massive C. Es ist dies zurückzuführen auf seine hohe Dispersität. R. E. Lg.

Strutt, R. J., Lichtzerstreuung durch staubreife Luft und künstliche Nachahmung des Himmelsblaus. (Proc. Roy. Soc. London 94, A, 453, 1918.)

Die Annahme irgendwelcher Staubteilchen ist zur Deutung der blauen Himmelsfarbe unnötig. Bei Laboratoriumsversuchen kann man auch in vollkommen reiner Luft eine Zerstreuung von blauem Licht beobachten. Sie erfolgt an den Molekülen. In anderen Gasen verändert sie sich. Um eine Fluoreszenz der Moleküle kann es sich nicht handeln. [Eine später von Wood vermutete Nebelbildung erklärt Strutt, Philos. Mag. [6] 36, 320, 1918, bei seinen Versuchen für ausgeschlossen. R. E. Lg.]

Thomas, A. W., u. J. D. Garard, Die Unzuverlässigkeit der Bestimmung der elektrischen Ladung von Kolloiden durch Kapillarität. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 101—106, 1918.)

Nach F. Fichter (Koll.-Zeitschr. 8, 1, 1911), werden positive Sole bei der Versuchsanordnung nach Goppelsroeder (mit Filtrierpapier) oder nach derjenigen von Wi. Ostwald (zwischen zwei Glasplatten im kritischen Abstand) an der Eintauchgrenze gefällt. Negative steigen dagegen ungehemmt empor. Nach der hier vorliegenden Untersuchung gilt dies jedoch nur für verdünnte negative Kolloide und für konzentriertere positive Kolloide. Trotz seiner positiven Ladung vermag nämlich ein verdünntes Eisenhydroxydsol (aus hydrolysiertem FeCl_3) im Filtrierpapier aufzusteigen. Ein hochkonzentriertes Arsentrisulfid-Sol steigt dagegen trotz seiner negativen Ladung nicht hoch. Dies tun jedoch das negativ geladene Methylenblau und Bismarckbraun und das positiv geladene Fuchsin und Eosin. Wegen der Diffusion dieser Farbstoffe durch eine Kolloidmembran wird übrigens an deren kolloider Natur gezweifelt. R. E. Lg.

Tsakalotos, D. E., u. S. Horsch, Studien über Aspirin. V. Einfluß der Salizylosalizylsäure auf das Festwerden des Aspirins in konzentrischen Ringen. (Bull. Soc. chim. de France [4] 23, 16—18, 1918.)

Die beim Erhitzen auf 130° entstehende Salizylosalizylsäure begünstigt die rhythmische Kristallisation der Azetylsalizylsäure. [Ist vielleicht hierfür überhaupt das Vorhandensein einer Mischung günstig? Vgl. Koll.-Zeitschr. 12, 269, 1913.] R. E. Lg.

Vorländer, D., Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 516, 1919.)

Verfasser wendet sich gegen die in der Literatur gebräuchliche Zusammenlegung der Begriffe „Anisotrope Flüssigkeiten“ und „Flüssige Kristalle“. So insbesondere gegen die Einreihung derselben als

Isodispersoide durch E. Baur (Jahrb. d. Chem. 25, 362, 1916), sowie gegen die Ausführungen von Bose (Physik. Zeitschr. 8, 513, 1907; 9, 708, 1908), Nernst (Lehrb. d. theor. Chem. 5. Aufl.) und W. Herz (Moderne Probleme d. allgem. Chem. 1918, 135).

Auf Grund eigener früherer Versuche (Ber. 41, 1908 bis 43, 1910) unterscheidet Verfasser zwischen anisotropen Flüssigkeiten, die durch äußere physikalische Einflüsse oder durch organisches Wachstum anisotrop geworden sind und die sich bei Fortfall der äußeren Einflüsse ohne bestimmten Uebergangspunkt in gewöhnliche isotrope Flüssigkeiten rückwandeln und zwischen anisotropen Flüssigkeiten, die ebenso wie feste Kristalle, Ordnung und Gestalt annehmen infolge innerer chemisch-molekularer oder atomarer Energie, und welche deshalb flüssige Kristalle oder kristallinische Flüssigkeiten heißen. Verf. definiert als kristallinisch jeden festen, flüssigen oder gasförmigen Stoff, der auf Grund innerer chemischer Energie Ordnung angenommen hat. Den Zusammenhang der von Freundlich u. Diesselhorst (Physik. Zeitschr. 16, 419, 1916, Zeitschr. f. Elektr. 22, 27, 1916), aufgefundenen Anisotropie des kolloiden Vanadinpentoxyds mit flüssigen Kristallen erkennt Verf. nicht an. Reitstötter.

Vorländer, D., u. J. Ernst, Ueber rhythmisches Erstarren. (Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 521, 1919.)

Beim Abdampfen verdünnter wässriger Lösungen von 5 Nitrophenyl-2 glyzin-1-karbonsäure wird eine rhythmische Abscheidung von Kristallen beobachtet; desgleichen ein rhythmisches Erstarren oder Kristallisieren aus dem erkaltenden Schmelzfluß des p-Aethoxybenzol-1-aminohydrozimsäureäthylester.

Das rhythmische Erstarren tritt auf, wenn die kristallinische Flüssigkeit oder auch die amorphe Flüssigkeit direkt in den kristallinisch festen Zustand übergeht. Wichtig ist hierbei jedoch die ungehinderte Entwicklung, Hebung und Senkung der Oberfläche von festen Kristallen und von Flüssigkeit.

Reitstötter.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Fischer, M. H., u. M. O. Hooker, Ueber die Quellung der Gelatine in mehrbasischen Säuren und deren Salzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 272, 1918; Science 46, 189, 1917.)

M. Koppel, L. J. Henderson u. A. hatten gegen Fischer's Oedemtheorie eingewendet, daß in den Geweben die Wasserstoffionenazidität durch Phosphate und andere Puffersalze unverändert erhalten würde. Es wird hier gezeigt, daß sich diese Pufferwirkung auf die Quellung der Gelatine nicht äußert. Trockene Gelatinefolien wurden in verschiedenen konzentrierte Lösungen von primären, sekundären und tertiären Salzen der Phosphor-, Zitronen- und Kohlensäure gebracht. Oder in eine Reihe von Mischungen, auf deren linker Seite die reine H_3PO_4 , auf deren rechter Seite die reine NaOH stand. Stets fand sich ein Quellungsminimum bei einer Mischung, welche annähernd dem Mononatriumphosphat (bzw. Mononatriumzitat) entsprach. Rechts und links davon nahm die Quellung rapid zu. (V-förmige Kurve.)

R. E. Lg.

Fischer, M. H., u. M. Benzinger, **Ueber die Quellung von Fibrin in mehrbasischen Säuren und deren Salzen.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 292, 1918.)

Das gleiche zeigt sich auch bei Quellungsversuchen mit Fibrin, welches durch Waschen von Salzen möglichst befreit worden war. Nur liegt hier das Minimum in Mischungen von ungefähr je einem Molekül der Mono- und Dinatriumsalze.

Da das Protoplasma aus einer Mischung von mindestens zwei, wahrscheinlich noch mehr verschiedenen Proteinen besteht, muß man am biologischen Material diese Quellungsunterschiede in Rechnung setzen. — Die aus der Pufferwirkung gegen die Oedemtheorie abgeleiteten Einwände werden zurückgewiesen.

R. E. Lg.

Fischer, M. H., u. W. D. Coffman, **Ueber die Verflüssigung oder „Auflösung“ von Gelatine in mehrbasischen Säuren und deren Salzen.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 303, 1918.)

Bekanntlich kann durch Zugabe geringer Mengen von Lösungen gewisser Salze oder Salzgemische eine eben noch gallertförmige Gelatine zur vollkommenen Lösung gebracht werden. In Puffermischungen der Natriumphosphate und -zitate zeigt sich ein ähnliches Minimum wie bei den Quellungsversuchen. Rechts und links davon steigt dann die verflüssigende Wirkung rapid an.

Es wird angenommen, daß die Gelatine in neutraler Lösung aus verhältnismäßig großen Partikeln besteht. Bei Zufügung von etwas Säure verkleinern sich dieselben. Ihre Anzahl wird erhöht und damit steigt das Wasserabsorptionsvermögen. R. E. Lg.

Heller, H., **Einiges über Liesegang'sche Ringe.** (Prometheus 30, 409, 1919.)

Zusammenfassender Bericht. Die Vergleiche mit Erscheinungen in der Mineralogie werden anerkannt, dagegen vor zu weitgehenden Vergleichen mit biologischen Erscheinungen gewarnt. Man soll nicht aus solchen formalen Uebereinstimmungen auf funktionell gleiche Vorgänge schließen. R. E. Lg.

Holmes, H. N., **Versuche über rhythmische Bänderung.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1187, 1918.)

Hauptsächlich in SiO_2 -Gallerte: I. 0,1 n KJ in der Gallerte. Uberschichtung mit 0,5 n HgCl_2 . In einem Fall entstanden 40 Bänder von rotem Hg_2I_2 auf einer Strecke von 8 cm. Anwesenheit von Glukose in der Gallerte macht die Bänder schärfer. — II. Eine mit H_2SO_4 bereitete Gallerte (HCl oder Essigsäure sind viel weniger geeignet) enthielt eine geringe Menge AuCl_3 . Uberschichtung mit 8 Proz. Oxalsäure. Jedes der Bänder von kolloidem Gold ist oben rot, dann blau, dann grün. [Die nach unten abnehmende Dispersität ist sehr bemerkenswert. Ref.] Zwischenräume, die von solchem kolloidem Gold frei sind. In den tieferen Bändern fehlt das Rot. [Auch bei den Silberchromatringen in Gelatine nimmt der Dispersitätsgrad nach unten hin ab. Weil ihre Entstehung langsamer erfolgt, und damit weniger Keime gebildet werden und eine Wanderung des Ubersättigten zu den wenigen Keimen ermöglicht ist. Kleine kristalline Goldflitter lagen dazwischen. Ref.] — III. Bänder von basischem Merkurichlorid beim Eindiffundieren von HgCl_2 in eine schwach alkalische SiO_2 -Gallerte. — IV. Ungewöhnlich scharf begrenzt und getrennt durch vollkommen niederschlagsfreie Zonen sind die Kupferchromatbänderungen beim Eindiffundieren von 0,5 n CuSO_4 in eine 0,1 n K_2CrO_4

enthaltende, sehr schwach alkalische SiO_2 -Gallerte. Am besten wird letzteres hierfür mit Essigsäure bereitet. Die Größe seiner Alkalität hat einen sehr starken Einfluß auf den Abstand der Bänder. — V. Bänder von gelbem und rotem Cu_2O beim Eindiffundieren von CuSO_4 in eine Glukose enthaltende SiO_2 -Gallerte. Der Prozeß erforderte einige Monate. — VI. Ferrozyankupferbänder beim Eindiffundieren von 0,5 n CuSO_4 in eine 0,05 n FeCy_6K_4 enthaltende, schwach alkalische SiO_2 -Gallerte. Trotz scharfer Ausbildung der Bänder sind die Zwischenräume nicht ganz niederschlagsfrei. — VII. Ein U-Rohr wurde gefüllt mit ziemlich stark alkalischer SiO_2 -Gallerte. In den einen Schenkel des Rohrs kam 0,25 n Bleiazetat, in den anderen 0,1 n KJ. In einem Raum von 1 cm Länge zehn scharfe Bänder von basischem Bleijodid.

Es wird die Erklärung von W. Ostwald angenommen. In der Nähe der jeweils entstehenden Keime bildet sich ein steiles Konzentrationsgefälle aus und damit nach dem Gesetz von Fick eine beschleunigte Diffusion des Ubersättigten.

Hg_2I_2 -Bänder ließen sich auch in Gallerten von Mangan- oder Eisenarsenat erzeugen. Gute Ag_2CrO_7 -Bänder gelangen einmal in locker geschütteter Schwefelblüte. Also nochmals ein Beweis, daß eine Gallerte als Medium nicht durchaus notwendig ist.

Bei einem unveröffentlichten Versuch von W. H. Chapin entstanden in einem 1 m langen leeren Glasrohr viele getrennte NH_4Cl -Bänder beim Eindringen von NH_4OH -Gas von der einen und HCl-Gas von der anderen Seite. R. E. Lg.

Rona, P., u. L. Michaelis, **Ueber Adsorption von Elektrolyten durch Kohle.** (Biochem. Zeitschr. 94, 240, 1919.)

Versuche mit reinster Merck'scher Tierkohle. Die Adsorption ist eine viel geringere als bei der oberflächenaktiven Essigsäure oder Azeton. Bei letzteren genügten zu den Versuchen 1 g Kohle auf 100 ccm Flüssigkeit. Bei den Elektrolyten waren 15 g Kohle für hinreichende Ausschläge nötig.

Alle Salze, Säuren und Laugen werden von der Kohle adsorbiert. Im Gegensatz zu einigen früheren Angaben (Lachs, Michaelis, Kruyt, van Duin) findet die Adsorption von Anion und Kation in äquivalenten Mengen statt. Eine leichte Abweichung hiervon bei Jodiden, Rhodaniden und AlCl_3 steht wahrscheinlich nicht mit Vorgängen der eigentlichen Adsorption in Zusammenhang.

Die Adsorbierbarkeit eines Salzes wird bedingt durch die Adsorbierbarkeit des Anions und Kations. Die Anionen werden adsorbiert in der Reihe: $\text{SO}_4 < \text{HPO}_4, \text{Cl} < \text{Br} < \text{NO}_3 < \text{J} < \text{CNS} < \text{OH}$. Die Kationen werden adsorbiert in der Reihe: $\text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4 < \text{Ca}, \text{Mg} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Al} < \text{H}$. Ein stärker adsorbierbares Anion verdrängt ein schwächer adsorbierbares. Das Gleiche gilt von den Kationen. Auch durch oberflächenaktive Stoffe kann eine Verdrängung der adsorbierten Elektrolyte erfolgen. Jedoch ist diese Verdrängung nur gering. Das Gleiche gilt für die Verdrängung von Nichteлектроlyten durch Elektrolyte.

Zusatz von NaCl erhöht die Adsorption von AlCl_3 . Diese grundlegende Erscheinung wird gedeutet: „Al wird stark adsorbiert, Cl weniger. Aus reiner AlCl_3 -Lösung zieht also das Al das Cl gleichzeitig aus der Lösung mit. Das kann es aber nur so weit, als der Ablösungstension des Cl das Gleich-

gewicht gehalten wird. Diese Tension muß natürlich von der Konzentration des gelösten Cl abhängen und mit steigender Cl-Konzentration abnehmen.“ Usw.

In der Biologie haben diese Erscheinungen z. B. Bedeutung für den von C. W. H. van Oijen studierten Parallelismus zwischen Giftigkeit und Adsorptionsvermögen.

R. E. Lg.

Rosenheim, A., u. J. Pinsker, **Ueber Zirkoniumalkalisulfate.** (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 106, 9—14, 1919.)

Die bisherigen widerspruchsvollen Angaben hierüber erklären sich durch Hauser's Theorie. So haben z. B. die gut kristallisierten Verbindungen von Zirkoniumhydroxysulfaten mit Zirkoniumkaliumsulfat ebenfalls kolloide Eigenschaften. Aus ihren erhitzten klaren, wässrigen Lösungen werden durch Elektrolyte — auch durch verdünnte Säuren — Gele ausgesalzen. Wahrscheinlich handelt es sich um kolloides Zirkoniumhydroxyd. Die Gele lösen sich erst langsam in einem Ueberschuß starker Säuren.

R. E. Lg.

Shreve, E. B., **Forschungen über die Ein-saugung von Wasser durch Gelatine.** (Science N.F. 48, 324, 1918.)

Beschreibung der Formen, welche rechteckige Blöcke von Gelatinegallerte beim freien oder einseitig behinderten Eintrocknen annehmen. Läßt man solche Blöcke dann wieder in Wasser quellen, so macht sich dabei eine durch die vorherige Wasserverdunstung bedingte Aenderung der inneren Struktur bemerkbar. Denn die unbehindert getrockneten Stellen quellen in anderer Art auf als die behinderten. Die Frage, ob diese Aenderungen kleine Gruppen von Gelatine-molekülen betrifft oder größere Massen, bleibt vorläufig noch unbeantwortet.

R. E. Lg.

Shreve, E. B., **Forschungen über die Absorption von Wasser durch Gelatine.** (Journ. Franklin Inst. 187, 319, 1919.)

Zwei Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung: a) durch die Gewichtszunahme, b) durch Messung der Ausdehnung. a gibt genauere Resultate. b ermöglicht, namentlich in Verbindung mit dem Auxograph, eine automatische Registrierung der allmählich zunehmenden Wasseraufnahme.

Bei dieser Wasseraufnahme entwickelt sich bekanntlich Wärme. W. W. Taylor (The Chemistry of Colloids, New York 1915, 155) machte darauf aufmerksam, daß man nach Le Chatelier's Theorem eigentlich eine hemmende Wirkung der Wärme auf die Quellung erwarten sollte. Tatsächlich aber wird zwischen 10° und 35° die Wasseraufnahme durch Wärme begünstigt. Der Widerspruch ist nur ein scheinbarer. Denn es wird bei diesem Vorgang kein wahres, sondern nur ein scheinbares Gleichgewicht erreicht.

Namentlich die Physiologen haben aus Hofmeister's Angaben über den Einfluß der Ionen auf die Quellbarkeit der Gelatine sehr weitgehende Folgerungen gezogen. Der Verf. warnt zur Vorsicht. Es bestehen außerordentliche Unterschiede, je nachdem man eine in reinem Wasser gequollene Gelatine nachträglich in die Salzlösungen bringt, oder wenn man von vornherein die Salze in die Gallerte brachte und diese nun nachträglich in reines Wasser legt. Hofmeister's Angaben gelten nur für den ersten Fall. Das heißt aus NH_4Cl -, NaCl -, NaBr -Lösungen wird mehr aufgenommen als aus reinem Wasser; dagegen weniger aus Lösungen von Äthylalkohol, dem Zitrat,

Tartrat und Sulfat des Natriums. Eine von vornherein $n\text{NH}_4\text{Cl}$, $n\text{NaCl}$, $n\text{NaBr}$, 2n- oder n Äthylalkohol, 2n- oder n Natriumzitrat oder -tartrat, n- oder 0,5n Na_2SO_4 enthaltende Gelatinegallerte nimmt dagegen beim nachträglichen Einlegen in Wasser noch solches auf. [Bei Na_2SO_4 usw. kann man wohl sprechen von einer unnatürlichen, osmotisch bedingten Quellung. Ref.]

R. E. Lg.

Seidell, A., **Die Benutzung des Adsorptionsvermögens von Fullererde für chemische Trennungen.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 312, 1918.)

Aus Chininbisulfat- und Methylenblau-Lösungen wird durch Tone nur die Base adsorbiert. Aus einer Mischung werden beide Stoffe etwa in gleicher Menge festgehalten. Gegenüber der Einzeladsorption ist die Menge um etwa 25 Proz. gestiegen. Mit Methylenblau vorher adsorptiv gesättigter Ton gibt an die Chininlösung nur wenig Farbstoff ab und nimmt nur wenig Chinin auf. Beim umgekehrten Versuch wird dagegen ziemlich viel Farbstoff aufgenommen und Chinin abgegeben.

R. E. Lg.

Spear, E. B., u. K. D. Kahn, **Ausfällung von kolloidem Gold und Platin auf Metalloberflächen.** (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 40, 181, 1918.)

Die Ausflockung erfolgt infolge einer oberflächlichen Lösung des ausflockenden Metalls. Dieses wird dabei vom Kolloid adsorbiert und mit gefällt. Die positiven Ionen des ausflockenden Metalls entladen die negativen Kolloidteilchen. Die Schnelligkeit der Ausflockung nimmt zu mit der Annäherung an die elektropositive Seite der Spannungsreihe der Metalle. [Läßt sich das Verfahren in der Metallographie verwenden? Ref.]

R. E. Lg.

Spiro, K., **Zur Lehre von der Wirkung der Salze.** (Biochem. Zeitschr. 93, 384—394, 1919.)

Versetzt man CuSO_4 -Lösung a) mit Na_2SO_4 , b) mit MgSO_4 , so entsteht bei Zusatz von NaCNS in a) weißes Kuprorhodanid, in b) schwarzes Kupri-rhodanid. Eine ganze Reihe derartiger Beeinflussungen (namentlich bei Oxydationsvorgängen), bei welchen die Anionen oder Kationen nach der bisherigen Auffassung unbeteiligt waren, wird vorgetragen. Wie für die Quellungsvorgänge im Sinne Hofmeister's möchte Spiro auch hier lyotrope Reihen aufstellen. Jedoch findet er bei manchen Oxydationen die Wirkung $\text{Mg} > \text{Na}$, während sie bei anderen umgekehrt ist. Hilft hier wirklich sein Deutungsversuch: „Die Wirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Dextrose ist im Sinne der Dextrose Oxydation, im Sinne des Kupferoxyds Reduktion?“ [Vielleicht bestehen auch Beziehungen zu den von Lüppe-Cramer angegebenen Salzwirkungen bei der Reduktion des AgBr durch photographische Entwickler. Ref.]

R. E. Lg.

Tolman, R. C., und A. E. Stearn, **Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. I.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 264, 1918.)

Adsorption von H- oder OH-Ionen auf Fibrin fördert deren Quellfähigkeit. Dies wird zurückzuführen versucht auf eine elektrostatische Abstoßung der Teilchen. Wenn Neutralsalze, namentlich solche mit mehrwertigen Ionen, diese Quellungsbeeförderung wieder aufheben, so soll dies durch Aufhebung der elektrostatischen Abstoßung geschehen.

R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Maquenne, L., u. E. Demoussy, Ueber eine sehr empfindliche Kupferreaktion. (Compt. rend. 168, 489, 1919.)

Eine salzsaure Lösung von Cu-Salzen gibt in Gegenwart von Zn-Salzen mit Kaliumferrozyanid einen braun- bis blauschwarzen Niederschlag. Die Ferrozyanid-Sole des Cu und Zn sind darin vereinigt. Bei einer Mischung der getrennt hergestellten Sole zeigt sich diese Erscheinung nicht. R. E. Lg.

Meldrum, R., Nachweis und Bestimmung von Zink in Wasser. (Chem. News 116, 271—272, 1917.)

Beruhend auf dem Nachweis eines dünnen Häutchens beim eintägigen Stehen eines mit metallischem Zink in Berührung gewesenen Leitungswassers. 1 Teil Zn in 200 000 Teilen Wasser läßt sich so noch ermitteln. Im Gegensatz zu ähnlichen Oelhäutchen ist dieses säurelöslich. R. E. Lg.

Olujić, J., Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre. (Jahrb. f. Radioaktiv. 15, 158, 1918.)

Zur vollkommenen Adsorption von Ra-Emanation auf Kokosnußkohle muß man die Luft 11 Stunden lang durch das Adsorptionsrohr saugen. Diese lange Zeit erschwert die Adsorptionsmethode bei Bestimmungen außerhalb des Laboratoriums. Deshalb wird die Methode mit flüssiger Luft (nur 1 Stunde erforderlich) vorgezogen. R. E. Lg.

Palmer, L. S., u. R. G. Scott, Der physikalisch-chemische Zustand der Eiweißkörper der Kuhmilch. (Journ. of Biol. Chem. 37, 271, 1919.)

Bei diesbezüglichen Bestimmungsversuchen mit Hilfe einer Filtration unter Druck durch Chamberland-Kerzen hatten verschiedene Forscher verschiedene Resultate erhalten. Wahrscheinlich ist dies zurückzuführen auf eine verschiedene Porenweite der Filter.

Das durch Hitze koagulable Eiweiß der Milch wird wahrscheinlich bei längerem Stehen derselben mit Chloroform zum Teil ausgeflockt. R. E. Lg.

Richter-Quittner, M., Zur Methode der chemischen Blutanalyse. I. Kritik der Enteiweißungsmethoden. (Biochem. Zeitschr. 95, 179, 1919.)

Es werden die Vorteile und Nachteile der einzelnen Fällungsmethoden für die Eiweißkörper im Blut erörtert. Die gleiche Methode kann für die Bestimmung des Zuckers sehr gute Resultate ergeben und für die Chloridbestimmung vollkommen versagen. Das ist z. B. bei der Kolloidfällung nach Rona und Michaelis der Fall. Ferrum oxydatum dialysatum vermag Chloride zu adsorbieren und es enthält außerdem selbst wechselnde Mengen von Chlor. Bei einer Verwendung von Mastix verschwand aller Reststickstoff durch Adsorption im Filtrat. R. E. Lg.

Travers, A., Kolorimetrische Bestimmung des Wolframs. (Compt. rend. 166, 416, 1918.)

Erzeugung einer kolloiden blauen Oxyd-Lösung durch Titanchlorür. Bei Gegenwart von zu viel HCl nimmt die Farbtiefe ab. P, Mo und V müssen vorher entfernt worden sein. R. E. Lg.

Weiland, H. J., Das Aequivalentleitungsvermögen der Elektrolyte in verdünnter wässriger Lösung. III. (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 131—150, 1918.)

Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer 0,0005-n KCl-Lösung konnte theoretisch eine Fehlerquelle durch Adsorption von etwas KCl durch die Wände des Quarzgefäßes entstehen. Zur Bestimmung dieser möglichen Fehlergröße wurde eine größere Anzahl gut gereinigter Quarzstücke in die Lösung gebracht. Die Adsorption erwies sich doch als nur sehr gering. Beim normalen Versuch kann diese Fehlerquelle vernachlässigt werden.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Ramann, E., u. A. Spengel, Zur Kenntnis der Bodensorption. (Landwirtsch. Versuchs-Stat. 92, 127, 1918.)

Ein auf nassem Wege hergestellter Permutit wurde der Einwirkung von Lösungen verschiedener Salzmischungen mit zwei Basen ausgesetzt. Die Umsetzungen haben chemischen Charakter. Sie erfolgen in äquivalenten Mengen. Es handelt sich nicht um (physikalische) Adsorptionen. Deshalb können hier die Einzelheiten unberücksichtigt bleiben. R. E. Lg.

Stremme, H., Profile tropischer Böden. (Geolog. Rundschau 8, 80, 1917.)

Ein Beitrag zum Lateritproblem. Auch dieser Vergleich einer Anzahl von tropischen Böden spricht dafür, daß der Laterit als Illuvialhorizont humoser Waldböden entstanden ist. [Aus einer „erkennbaren Schichtung“, welche sich in einem von R. Lang angegebenen Profil befindet, möchte Stremme auf ein Zusammenschlemmen schließen. Sollte hier nicht eine rhythmische Fällung des Eisenhydroxyds vorliegen? Ref.] In den Tropen überwiegt die rote Farbe gegenüber der gelbroten oder rotgelbbraunen, jedenfalls rostigen Farbe des gemäßigten Klimas. Die rote Farbe, die übrigens auch in Deutschland nicht gänzlich fehlt, wird wahrscheinlich durch die wasserärmeren Eisenhydrate Turjit und Hydrohämatit und vielleicht z. T. durch den wasserfreien Hämatit hervorgerufen, während im gemäßigten Klima die wasserreicheren Limonitbildungen vorherrschen.

Die Theorie von J. Walther (Peterm. Mitt. 62, 1—7, 46—53, 1916), wonach die im Laterit konzentrierten Eisenhydrate nicht von oben, sondern von unten kämen, wird auf Grund der Analyse der unteren Zonen widerlegt. „Gegen die Annahme des Aufsteigens spricht auch die sehr wahrscheinlich kolloide Natur der sich bewegenden Sesquioxidlösungen. Die Hydrosole der Sesquioxyde können zwar nach B. Aarnio („Ueber die Ausfällung des Eisenoxys und der Tonerde in finnländischen Sand- und Grasböden“, Helsingfors 1915), unter dem Einfluß der Regenwässer abwärts geschlemmt werden, nicht aber kapillar aufsteigen, da die Hydrosole in Kapillaren sofort gelatinieren. Nur Salze könnten aufsteigen. Ueber Salze von Tonerde und Eisenoxyd gibt aber keine der Analysen Anhaltspunkte.“ R. E. Lg.

Suess, F. E., Kristallisationskraft und lineare Kraft wachsender Kristalle. (Naturw. Wochenschr. N. F. 15, 697, 1916.)

Hinweis auf die Aragonitabsätze von Karlsbad (Sprudelstein), welche auf das Vorhandensein einer Kristallisationskraft hinweisen. Suess muß jedoch zugeben, daß eine sichere physikalische Deutung der Erscheinung noch fehlt. Zu dem Streit von Bruhns-

Mecklenburg und Becker-Day bemerkt er: „Kapillarität mag dabei eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht vollzieht sich der Zutritt der Moleküle zur kristallisierenden Substanz unter ständigen Verschiebungen in kleinsten Verhältnissen, etwa unter Temperaturschwankungen oder Aenderungen des Gasdrucks.“ Aber gegenüber der Adsorptionstheorie der ersten vertritt er doch die Anschauung, daß die kristallographische Orientierung des neu Hinzutretenden doch das Wichtigste sei. R. E. Lg.

Tschermack, G., Ueber die gleichzeitige Abscheidung von zweierlei Kieselsäuren aus demselben Silikat. (S. B. d. K. Akad. d. Wiss. Wien 125, 1, 1916.)

Bei Behandlung mit verdünnter HCl , HNO_3 oder H_2SO_4 liefert Forsterit (SiMg_2O_4) das Sol der Orthokieselsäure, bei sehr hoher Säurekonzentration dagegen einen flockigen Niederschlag von Metakieselsäure. Bei mittleren Konzentrationen entstehen beide Formen zugleich. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie, Physiologie und Medizin.

Belák, A., Ueber die Wirkung von Säuren auf den Zustand der Blutserumeiweißkörper. (Biochem. Zeitschr. 90, 96, 1918.)

Bis zu einem gewissen Grade beeinflussen Säuren die Viskosität des Blutserums bekanntlich nicht: Unter ihrem Einfluß sinkt aber die Koagulationstemperatur und steigt die Alkoholfällbarkeit. Die beiden letzteren Erscheinungen führt Belák auf die in der Globulinfraction eintretenden Aenderungen zurück. Die Albuminfraction soll weitgehend unverändert bleiben. Da die in der Globulinfraction auftretenden Veränderungen nach Belák's Ansicht nur auf eine Zurückdrängung der Ionisation des Globulins zurückgeführt werden können, schließt er, daß die Globuline im Serum in ionisiertem Zustand vorhanden sind. Er vermutet ferner, daß die Globuline im Serum nicht hydratisiert sind, also nicht emulsoidartig, sondern suspensoidartig verteilt sind; wenigstens dann, wenn sich Säurewirkungen geltend machen. — Durch Zusätze der emulsoidartig gelösten Gelatine wird die Viskosität des Serums unvergleichbar stärker erhöht als durch die gleiche Menge Globulin. R. E. Lg.

Dittler, R., Ueber die Wirkung des Blutes auf den isolierten Dünndarm. (Zeitschr. f. Biol. 68, 223, 1918.)

Im ungeronnenen Blut ist ein Hemmungsstoff für den isolierten Kaninchendarm vorhanden. Er vermag nicht durch tierische Membranen zu diffundieren. Bei der Gerinnung entsteht im Serum ein erregender Stoff. Dieser ist diffusibel. R. E. Lg.

Eckelmann, E., Ueber Bakterien, welche die fraktionierte Sterilisation lebend überdauern. (Zentralbl. f. Bakteriologie. [II] 48, 140, 1918.)

Die zuweilen zu beobachtende Widerstandsfähigkeit gegen wiederholt angewandten strömenden Wasserdampf von 100° wird zurückgeführt auf eine verminderte Permeabilität der Membranen der Sporen. Bei einigen untersuchten Bakterien ging dieselbe bei häufigem Ueberimpfen auf Flüssigkeiten innerhalb einiger Monate verloren. Auf festen Nährböden erhielt sie sich dagegen. R. E. Lg.

Erban, M., Ueber die Verteilung der Spaltöffnungen in Beziehung zur Schlafstellung der

Blätter. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 34, 880—888, 1916.)

In vielen Fällen ist diese Verteilung eine derartige, daß man darin einen Schutz gegen kapillare Infiltration erblicken kann. R. E. Lg.

Falta, W., u. M. Richter-Quittner, Studien über die Faserstoffgerinnung. I. Ueber das Vorkommen von gebundenem Chlor im Blutplasma. (Biochem. Zeitschr. 91, 381—394, 1918.)

Das an Fibrinogen gebundene Chlor (welches unmittelbar vor der Gerinnung daraus frei wird und dann erst in der von Rona angegebenen diffusiblen Form im Serum gefunden wird) kann nicht durch Adsorption allein festgehalten sein. Die Verbindung ist sehr viel stabiler (und chlorreicher) als die von Pauli und Pfeiffer studierten Eiweiß-Salzverbindungen. Die Fibrinogenchlorverbindung läßt sich z. B. quantitativ fällen und wiederauflösen, ohne eine Spur ihres Chlors zu verlieren. R. E. Lg.

Falta, W., Vorkommen von gebundenem Chlor in den Körperflüssigkeiten und seine Bedeutung für die Faserstoffgerinnung. (Wien. klin. Wochenschr. 1918, Nr. 28. — Deutsche Med. Wochenschr. 44, 945, 1918.)

Das Fibrinogen soll nicht als solches, sondern als Fibrinogenchlorverbindung im Blute kreisen. Bei der Gerinnung spaltet sich letztere, ehe Fibrin entsteht. Das Vorhandensein der Chlorverbindung macht das strömende Blut ungerinnbar. R. E. Lg.

Falta, W., Ueber das Vorkommen von gebundenem Chlor in Körperflüssigkeiten und seine Bedeutung für die Gerinnung. (Deutsche Med. Wochenschr. 44, 1176, 1918.)

Fibrinogen kreist in den Körperflüssigkeiten als Chlorverbindung. Diese muß erst gespalten werden, ehe Gerinnung eintreten kann. R. E. Lg.

Flury, F., Ueber das Hautsekret der Frösche. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 81, 319—382, 1917.)

Das durch elektrische Reizung von Fröschen ausgeschiedene Sekret der Hautdrüsen enthält eine pharmakologisch sehr stark wirksame Substanz, welche schon in einer Konzentration 1:80 000 tödlich auf Froschlaven und Fische wirkt. Sie scheint ebenso wie manche Schlangengifte zur Gruppe des Sapotoxins und der Gallensäuren zu gehören. Obgleich die Substanz verhältnismäßig schnell durch Pergamentpapier diffundiert, glaubt Verf., daß sie kolloiden Charakter habe. „Dafür sprechen auch die zahlreichen Beobachtungen, daß die Substanz von Niederschlägen leicht mitgerissen und aus der Lösung entfernt wird. Auch beim Schütteln mit Tierkohle oder mit Kieselgur verlieren wässrige Lösungen des Eskulentenhautsekrets ihre Wirksamkeit.“ R. E. Lg.

Gildemeister, M., u. Sch. Jussuf, Ueber die angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit der Froschhaut. (Biochem. Zeitschr. 96, 241, 1919.)

Nach Bayliss und Galeotti soll die Froschhaut nur von außen nach innen für Na-Ionen permeabel sein. Bayliss hatte eine Gleichrichtwirkung gefunden. Seine Schlußfolgerung ist jedoch nicht berechtigt. Höchstwahrscheinlich ist er durch eine Polarisierung seiner Elektroden irregeführt worden. R. E. Lg.

Gorzenbach, W. v., u. H. Uerura, Beitrag zur Gerinnung von Plasma durch Wirkung des Staphylococcus pyogenes aureus. (Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] 78, 97—103, 1916.)

Besonders das Oxalatplasma des Kaninchens, weniger dasjenige von Hammel, Ziege, Mensch, gerinnt nach Infektion mit diesen Kokken in einigen Stunden. Nach längerer Digestion löst sich das Gerinnsel wieder. Auch nach Abtötung durch Hitze sind die Kokken, allerdings schwächer, wirksam.

R. E. Lg.

Grasnik, W., Die Wirkung der Radiumstrahlung auf tierische Gewebe. (Arch. f. mikr. Anat. 90, 1, 1918.)

Ein Teil der Wirkungen auf Schwänze von Froschlärven wird zurückgeführt auf Schrumpfungsvorgänge. Andere Gewebsteile quellen unter dem Einfluß dieser Strahlen.

R. E. Lg.

Hamburger, H. J., u. C. L. Alons, Das Retentionsvermögen der Nieren für Glukose. Kann in der Durchströmungsflüssigkeit das Ca durch Sr, Ba oder Mg vertreten werden? (Biochem. Zeitschr. 94, 129, 1919.)

Bei der Durchströmung der Froschniere mit Ringerflüssigkeit mit 0,02 Proz. CaCl_2 erweist sich die Glomerulusemembran als impermeabel für freie Glukose. Hierbei kann das CaCl_2 durch äquivalente Mengen SrCl_2 oder BaCl_2 ersetzt werden. Bei Ersatz durch MgCl_2 tritt dagegen Permeabilität der Membran ein.

R. E. Lg.

Hamburger, H. J., u. R. Brinkman, Hyperglukämie und Glukosurie. Die Toleranz der Nieren für Glukose. (Biochem. Zeitschr. 94, 131, 1919.)

Für die 0,1 Proz. Zucker des normalen menschlichen Blutes ist die Glomerulusemembran impermeabel. Bei einer Erhöhung der Zuckerkonzentration des Plasmas wird die Membran dagegen für Zucker permeabel.

R. E. Lg.

Harder, R., Ueber die Bewegung der Nostocaceen. (Zeitschr. f. Botan. 10, 177—244, 1918.)

Im Gegensatz zu den reichlich organisch genährten sind die schlecht ernährten Keimfäden von Nostoc in einer dauernden Hin- und Herbewegung in der Öffnung der Sporenhülle. Diese Bewegung kommt zustande durch die Verquellung eines anisotropen Schleims. Die Hauptquellungsachse in der Radialebene des Fadens bildet mit der Fadenlängsachse einen spitzen Winkel. So wird der Faden ohne Drehung vorwärtsgeschoben. Zur Ausscheidung des Schleims sind alle Teile des Fadens befähigt. Jede einzelne Zelle verhält sich als ein von den übrigen Zellen des Fadens unabhängiges Individuum: Sie scheidet unabhängig von den anderen auf einen Reiz hin gerichteten Schleim aus.

R. E. Lg.

Heinrich, M., Größenverhältnis zwischen Klee- und Seidesamen in trockenem und gequollenem Zustand. (Landwirtsch. Versuchszt. 87, 395—396, 1915.)

Die Größenunterschiede des lufttrockenen Rotkleeamens verschwinden größtenteils bei der Quellung. Durch letztere wird der Größenunterschied gegenüber den verunreinigenden Samen gesteigert.

R. E. Lg.

Herlant, M., Einfluß der Meerwassersalze auf die Permeabilität des befruchteten Eies. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 384, 1918.)

Durch Na- und K-Salze wird die Phase der Semipermeabilität verzögert. Durch Ca- und Mg-Salze wird sie auf Kosten der Phase der Permeabilität verlängert.

R. E. Lg.

Herlant, M., Einfluß der Basen, Säuren und Anästhetika auf die Permeabilität des befruchteten Eies. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 443, 1918.)

Basen erhöhen dieselbe. Säuren vermindern sie. Wie Säuren wirken auch verdünnte Lösungen von Aether, Chloral, Zyankalium.

R. E. Lg.

Herlant, M., Ueber einige Faktoren der Giftwirkung von Salzlösungen. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 746, 1918.)

Gegen die Hypothese von J. Loeb von der hauptsächlichlichen Bedeutung der Oxydationsförderung oder -verzögerung. Von viel größerer Bedeutung ist die Beeinflussung der Permeabilität der protoplasmatischen Membran.

R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VIII. Zur Frage der Jodbindung in der Schilddrüse. (Biochem. Zeitschr. 96, 260, 1919.)

„Es darf als sicher gelten, daß Eiweiß als solches nicht jodiert werden kann, sondern daß stets nur die Abbauprodukte der kolloiden oder anderen Eiweißoberflächen es sind, die mit Jod Verbindungen eingehen.“ Nun zeigt sich aber das Eiweiß des Schilddrüseninhalts doch als solches jodiert. Dazu wird angenommen: Die Eiweißbausteine wurden jodiert. Bei der Eiweiß-Synthese daraus blieb das Jod darin.

R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, Chemie der Iuetischen Serumreaktionen. (Berl. klin. Wochenschr. 1918, Nr. 29. — Deutsche Med. Wochenschr. 44, 922, 1918.)

Auch auf diesem Gebiet werden die wiederholt hier vorgetragenen Anschauungen der Verfasser anzuwenden versucht. — Normale menschliche Sera können zuweilen durch bloßes Schütteln oder durch Behandlung mit adsorbierenden Stoffen so umgewandelt werden, daß sie positive Wassermannreaktion geben.

R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VI. Zur Biochemie der Oxydationen. (Zellatmung; Oxydationsfermente; zur Theorie der Narkose.) (Biochem. Zeitschr. 93, 324—352, 1919.)

Hochsynthetisierte Stoffe wie Eiweiß, Fette, Polysaccharide werden nicht oxydiert durch den in Wasser gelösten O_2 . Erst bei den durch elektrolytische oder alkalische Hydrolyse entstandenen tiefen Spaltstücken tritt dies ein.

In Wasser gelöster Luftsauerstoff ist zum kleinen Teil in peroxydartiger Bindung darin enthalten. Eins der beiden O-Atome muß im H_2O_2 in lockerer Bindung vorhanden sein. Zwei Gruppen von Stoffen bewirken seine vollkommene Loslösung: a) Stoffe mit stärkerer Affinität zum Wasser. So macht ein Stück geglühtes CaCl_2 den O stürmisch frei; b) O_2 -adsorbierende Stoffe. Z. B. fein verteiltes Platin. Jedoch erfolgt hier die Abreißung des O von Wasser langsamer. [Auf die hier angewandte Formel H_4O_4 soll nicht näher eingegangen werden.] In statu nascendi tritt O auf. Deshalb die hohe Aktivität im Vergleich zu O_2 .

Gewöhnlich faßt man die Adsorption nur als eine Verdichtung an der Oberfläche auf. „Auch diese Erscheinung ist jedoch in erster Linie durch chemische Affinitäten bestimmt. Holzkohle adsorbiert z. B. so gut wegen ihrer mit relativ großen Affinitäten ausgestatteten Oberfläche. Die Größe dieser Affinitäten genügt meist nicht zu eigentlichen

chemischen Verbindungen mit dem absorbierten Stoff. Darum wird der letztere in der Regel nur locker (als Molekülverbindung) gebunden. Diese Verbindungen sind jedoch nur an den Oberflächen möglich.“ Deshalb trotzdem die Bedeutung des Dispersitätsgrades.

Gegenwart stark adsorbierender Stoffe kann Oxydationsvorgänge beschleunigen. Das zeigt sich an der CO_2 -Entwicklung beim Durchleiten von Luft durch Milchsäure, Oxalsäure, Natriumlaktat oder -zitat. Bei Gegenwart von Tierkohle ist dieselbe eine wesentlich höhere. Zu derartigen Aktivierungen scheinen im Innern der Zellen vor allem die Oberflächen der Lipoiden geeignet zu sein. „Hierin dürfte eine der wichtigsten Aufgaben der so verbreiteten Lipoiden bestehen. Geeignet werden sie zu diesem Zweck durch ihre relative Unlöslichkeit in Wasser. Dadurch werden Grenzflächen im Zellinnern geschaffen. Ferner durch eine gewisse O_2 -Affinität.“ Die Annahme von Atmungsfermenten erscheint den Verfassern deshalb unnötig.

Die Rolle der Atmung als Energieschaffer für die Organismen wird zurückgewiesen. Durch sie werden vielmehr die Spaltprodukte (als CO_2 und H_2O) in eine leichter eliminierbare Form gebracht. Für wirkliche Arbeitsleistungen der Zellen sind andere chemische Umsetzungen, Adsorptionen, osmotische Vorgänge viel wichtiger.

Für alle echten Narkotika ist die leichte Reversibilität der von ihnen geschaffenen Zellveränderungen charakteristisch. Eigentliche chemische Reaktionen sind deshalb unwahrscheinlich. Es wird sich vielmehr um Adsorptionen handeln. Die Verworn'sche Erstickungstheorie wird abgelehnt. Trotzdem wird auch hier eine Störung der Oxydationen in den Zellen oder Geweben angenommen: Jene Narkotika nehmen die für die Aktivierung des O_2 wichtigen Oberflächen in Beschlag.

Die Festhaltung des O_2 und der CO_2 durch Hämoglobin wird hier als Adsorption aufgefaßt. Die erstere soll durch den Fe-Gehalt vermittelt sein. O_2 wird besser adsorbiert als CO_2 . Beim reichen O_2 -Zutritt in der Lunge muß also CO_2 durch O_2 von der Oberfläche des kolloidgelösten Hämoglobins verdrängt werden. Vor Berührung mit dem O_2 der Lunge hatte natürlich das nervöse Blut eine viel niedrigere CO_2 -Spannung als in der Lunge. Bisher hatte man deshalb vielfach an einen vitalistischen Sekretionsvorgang gedacht. Die Annahme der Adsorptionsverdrängung macht dies unnötig. R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, **Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VII. Die Muskelkontraktion.** (Biochem. Zeitschr. 94, 1—43, 1919.)

Die einleitende Betrachtung über die Elastizität leimähnlicher Stoffe wird von folgender Vorstellung beherrscht: In der gequollenen Gelatine besitzt jedes Teilchen einen weniger gequollenen Kern des Polypeptids. Um diesen lagern sich wasserreichere Abbauprodukte. Beim Fehlen äußerer deformierender Einflüsse sind diese Teilchen kugelförmig. Denn die Sphären von Abbauprodukten und Wasser versuchen wie die Flüssigkeiten eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden. „Dieser Begriff einer Flüssigkeitsspannung hat mit der Oberflächenspannung nichts Wesentliches gemeinsam. — Dieser Begriff ist gegenwärtig noch ungenügend abgeklärt. Vielmehr ist die Beschaffenheit der ganzen Mantelsphäre (also in allen ihren Schichten) das Entscheidende. Die Flüssigkeitsspannung ist das Bestreben aller flüssigen

oder halbflüssigen Massen zur Annahme der Kugelform beim Fehlen äußerer Kräfteinwirkungen.“ (*) In der getrockneten Gelatine sind diese Sphären deformiert. Eine gedehnt getrocknete Gelatinefolie verkürzt sich (nach Bütschli) in der Richtung der vorangegangenen Dehnung. Durch die Flüssigkeitsspannung soll auch die Zusammenziehung von Bindegewebsstücken (Darmsaiten, Sehnen, Membranen) in kochendem Wasser zu erklären sein. Ebenso bewirken Säuren (z. B. 3—5proz. Milchsäure), eine Verkürzung bei gleichzeitiger Verdickung. Abkühlung oder Säureentfernung macht diese Verkürzung wieder rückgängig. Für diese Deformation der kugelig gewordenen Mantelmassen muß man irgendeine äußere Zugwirkung annehmen.

Wegen der anatomischen und ontogenetischen Verwandtschaft der Sehne zum Muskel glauben die Verfasser auch eine Verwandtschaft der sie aufbauenden Elemente in Beziehung auf die Quellungsphysik annehmen zu können. Nach Schwenker, Kopyloff (Pflüger's Arch. 153, 157) u. a. wird auch der lebende Muskel durch Säureeinwirkung verkürzt. Die meisten Salze sind indifferent. Jodid- und Rhodan-salze wirken dagegen kontraktionserregend. Diese beiden Salzarten vermögen aber auch Gelatine in der Kälte zu verflüssigen.

Deshalb wird auch im Muskel die Kontraktion durch eine erhöhte Wasserbindung in den Fibrillen bedingt sein. Dem dagegensprechenden Befunde Hürthle's von einer Erhaltung der Spannungsdoppelbrechung bei der Kontraktion wird keine entscheidende Bedeutung zuerkannt.

Der vom Nerv in den Muskel geleitete Strom breitet sich im Sarkoplasma aus. Er bewirkt dort eine hydrolytische Aufspaltung von Kohlehydraten (Glykogen, Zucker), unter Bildung niederer Fettsäuren (z. B. Milchsäure). Letztere werden von den Mantelzonen der Fibrille mit großer Affinität angezogen. Das hat Quellung und damit Verkürzung zur Folge. Die Quellung geht zurück infolge Verbrennung der organischen Säuren durch den (an den Lipoid- oder Eiweißoberflächen adsorbierten), „aktiven“ O_2 . Die Mantelzone wird jetzt einem Zug (z. B. der Last) nachgeben. Der Muskel wird dadurch passiv in seine frühere Länge zurückgeführt. Die zwischen den Abbauprodukten der Mantelzone und den entstehenden organischen Säuren bestehende Affinität wäre also die eigentliche Energiequelle des Muskels.

In ähnlicher Weise werden zu deuten versucht: Toten- und Wärmetarre, die Bewegungen der Flimmer-epithelien, die Retraktion des Blutkoagulums.

Die bisher als chemische Individualitäten angenommenen verschiedenen Muskeleiweißkörper (Myosin, Myogen usw.) sollen nur physikalisch-chemisch durch verschiedene Fällbarkeit verschieden sein. R. E. Lg.

Heubner, W., u. P. Rona, **Ueber den Kalkgehalt des Blutes bei kalkbehandelten Katzen.** (Biochem. Zeitschr. 93, 187, 1919.)

Die sekretions- und entzündungsbeschränkende Wirkung von löslichen Kalksalzen hatten Chiari und Januschke kolloidchemisch durch eine Gefäßdichtung zu deuten versucht. Die vorliegenden Untersuchungen über die künstliche Erhöhung des Blutkalks liefern keine Stützen für diese Erklärungsart. Die Annahme einer depressiven Nervenwirkung hat hierfür mindestens gleiche Berechtigung. R. E. Lg.

Ishizaka, N., Ueber die hämolytische Wirkung von Terpenen. (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 75, 194, 1914.)

Nachweis von Beziehungen zwischen Kapillaraktivität und hämolytischer Wirkung. R. E. Lg.

Jahnson-Blohm, G., Ueber den Einfluß von Cholesterin auf die Hämolyse. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 85, 59—65, 1913.)

Mit Cholesterin vorbehandelte Erythrozyten sind der Saponin- und Seifenhämolyse viel weniger zugänglich. Es wird angenommen, daß eine Adsorption zwischen Cholesterin und Saponin bzw. Seife die Ursache hierfür ist. R. E. Lg.

Jacoby, M., Ueber Bakterien-Katalase. II. (Biochem. Zeitschr. 92, 129—138, 1918.)

Zwar folgt auch die Wirkung der Bakterien-Katalase dem Gesetz der Reaktionen erster Ordnung. Jedoch wird auch hier, wie bei anderen Katalasen die Geschwindigkeit mannigfach durch Nebenfaktoren beeinflusst. Es ist möglich, daß auch hierbei die von Waentig und Steche angenommenen Faktoren maßgebend sind: Eine Adsorption des H_2O_2 an das Ferment, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt wird, und eine Adsorption des abgespaltenen O_2 an das Ferment mit der entgegengesetzten Wirkung. R. E. Lg.

Jansen, W. H., Blutbefunde bei der Oedemkrankheit. (Münch. Med. Wochenschr. 65, 925, 1918.)

Bei der Oedemkrankheit erweist sich der Blutkalkspiegel merkbar erniedrigt. Nach Chiari soll eine Kalkentziehung die Permeabilität der Blutgefäße erniedrigen. „Wir dürfen deshalb den Schluß ziehen, daß der Kalkverlust des Körpers bei der Oedemkrankheit u. a. als ätiologisches Moment bei der Oedembildung mit in Frage kommt. Dieses Kalkmoment bei der Oedemfrage liegt aber nicht so einfach, als ob die Kalksalze als solche ein Abdichtungsmittel der Gefäßwände seien, durch deren Gegenwart allein schon ihre normale Durchlässigkeit gewährleistet sei.“ Verf. rechnet vielmehr mit der Permeabilitätserhöhung durch die gleichfalls vorhandene Lipoidverminderung im Blut. Das Sinken von Lipoiden und Kalk betrachtet er übrigens als zusammengehörig. R. E. Lg.

Jaśtrowitz, H., Ueber die biologische Wirkung des Thoriums. (Biochem. Zeitschr. 94, 313, 1919.)

Ebenso wie Radiumemanation bewirkt auch ein Zusatz von Thorium X eine erhebliche Verzögerung der Ausfällung von Harnsäure bzw. des Natriumurats in dem damit übersättigten Serum. Dagegen findet ein Einfluß auf das von H. Schade beobachtete Gelatinieren von Harnsäurelösungen nicht statt. R. E. Lg.

Jolly, J., Histologische Vorgänge bei der Blutgerinnung. (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 81, 643—645, 1918.)

Bei der Blut- und Lymphgerinnung werden die Leukozyten nicht zerstört. R. E. Lg.

Jonge, J. A. de, Die Aktivierung der pankreatischen Lipase durch die Cholate. (Arch. néerl. de Physiol. 5, 182, 1916.)

Der günstige Einfluß der gallensauren Salze auf die Fettverdauung beruht wahrscheinlich nicht auf ihrer emulgierenden Wirkung, sondern auf einer Aktivierung der Lipase durch sie. R. E. Lg.

Katz, G., Ueber den Einfluß der Narkotika auf die Durchlässigkeit von Blutkörperchen für Traubenzucker und Harnstoff. (Biochem. Zeitschr. 90, 153—165, 1918.)

Keine einheitlichen Resultate bei der Prüfung, ob die Narkotika in Konzentrationen, welche die Zellen nicht beschädigen, die Durchlässigkeit für einen von außen in sie hineindiffundierenden Stoff verändern: Während der Eintritt von Traubenzucker in menschliche Blutkörperchen durch Gegenwart von Heptylalkohol oder Thymol nicht verzögert wird, wird bei Rinderblutkörperchen der Eintritt von Harnstoff durch Thymol etwas gehemmt. R. E. Lg.

Kende, S., Die Wirkung der Seifen auf den fermentativen Abbau der Stärke und des Glykogens. (Biochem. Zeitschr. 82, 9, 1917.)

Es findet dabei eine Hemmung statt. Es bildet sich zwischen den Seifen der höheren Fettsäuren und der Stärke, bzw. Glykogen eine für die Diastase unangreifbare Verbindung. Kende wirft die Frage auf, ob es sich hierbei um eine Adsorptionsverbindung handelt. R. E. Lg.

Klinger, H., Studien über Hämophilie. (Zeitschr. f. klin. Med. 85, Heft 5 u. 6, 1918.)

Eine unzureichende Thrombinbildung ist die Ursache der schlechten Gerinnbarkeit des hämophilen Blutes. Jene ist bedingt durch einen Mangel an solchen höheren Eiweißabbauprodukten, welche als Prothrombine wirken können. R. E. Lg.

Klinger, R., Ueber den angeblichen Antagonismus von Schilddrüse und Milz. (Biochem. Zeitschr. 92, 376, 1918.)

Beim Entbluten eines Tieres durch die Carotis findet man anfangs einen geringeren Thrombingehalt im Serum als später. Die letzten Proben gerinnen viel schneller. Das ist folgendermaßen bedingt: Infolge des Blutverlustes tritt Flüssigkeit aus den Körpersäften in die Blutbahn über. Mit ihr kommen Abbauprodukte hinein. Diese begünstigen die Thrombinbildung. — Durch Nichtbeachtung dieser Tatsache ist Yamada zu falschen Anschauungen über den Einfluß der Schilddrüsenwegnahme gekommen. R. E. Lg.

Krok, G., Zur Kenntnis des Blutzuckers. (Biochem. Zeitschr. 92, 84—89, 1918.)

Besonders auf Grund der Beobachtungen von Lépine rechnete eine Anzahl von Forschern mit der Möglichkeit, daß ein Teil des Blutzuckers an andere Serumbestandteile adsorptiv gebunden sei. [Eine eingehende Zusammenfassung darüber in O. v. Fürth, „Probl. d. physiol. u. pathol. Chem.“ II., 204—206.] Das Vorhandensein von solchem „sucre virtuel“ wird hier ziemlich unwahrscheinlich gemacht. R. E. Lg.

Kuhn, Ph. u. E. Ebeling, Untersuchungen über die Paraagglutination. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. 25 [1], 1, 1916.)

Die Theorie von Bussón, daß die Paraagglutination auf eine Adsorption präzipitabler oder agglutinabler Stoffwechselprodukte der Hauptbakterien zurückzuführen sei, ist nicht ausgeschlossen. Verfasser bevorzugt aber die Theorie, daß den heterologen Organismen Rezeptoren für die Agglutinine des Serums angezüchtet werden. R. E. Lg.

Kylin, H., Die Chromatophorenfarbstoffe der Pflanzen. (Naturwiss. Wochenschr. [N. F.] 15, 97, 1916.)

Das Phykoerythrin der Rotalgen besteht aus einer Farben- und einer Eiweißkomponente. Beim Kochen koagulierte seine Lösung. [Bez. der physiologischen Bedeutung dieses roten Farbstoffs spricht Kylin die gleichen Gedanken aus wie Ref., Photochem. Studien 2, 43–46, 1895: Eine 10 mm dicke Wasserschicht absorbiert 98 Proz. des roten Lichts, 92 Proz. des orangefarbenen, 68 Proz. des gelben, aber nur 25 Proz. des blauen. Mit dem Chlorophyll allein würde also eine in dieser Tiefe lebende Alge nicht viel anfangen können.] R. E. Lg.

Lange, C., **Die Bedeutung der Salze für die spezifische Agglutination.** (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. 24 [1], 587–620, 1916.)

In verdünnter Na_2CO_3 -Lösung fehlt die spontane Agglutination, und die Widal-Reaktion der Paratyphus-B-Bazillen ist bedeutend schwächer als in NaCl -Lösung.

Das Agglutinin ist aus verschiedenen Eiweißfraktionen des Serums zusammengesetzt. Ein Anteil, der aber oft nur in geringen Mengen oder gar nicht vorhanden ist, ermöglicht auch in ganz salzfreien Lösungen eine Agglutination. Für die Globulinanteile ist dagegen der Salzgehalt als Lösemittel notwendig. Ein weiterer Anteil bedingt, daß die sensibilisierten Bakterien — ähnlich wie Tonsuspensionen — Neutralsalzen gegenüber leichter ausflockbar werden.

R. E. Lg.

Lepehne, G., **Milz und Leber. Ein Beitrag zur Frage des hämatogenen Ikterus, zum Hämoglobin- und Eisenstoffwechsel.** (Ziegler's Beiträge 64, 55, 1918.)

Bei Vögeln wurden die Retikuloendothelien der Leber (Kupfer'sche Sternzellen) mit Kollargol beladen. Das kolloide Silber verhinderte dann die Aufnahme und Weiterverarbeitung der durch Arsenwasserstoff geschädigten roten Blutkörperchen. Es konnte also kein hämolytischer Ikterus auftreten.

R. E. Lg.

Liebermann, L. v., **Selektionshypothese. Versuch einer einheitlichen Erklärung der Immunität, Gewebssimmunität und Immunitätserscheinungen.** (Biochem. Zeitschr. 91, 46–85, 1918.)

Es ist fraglich, ob dem unveränderten immunkörperhaltigen Blut wirklich jene bakteriziden Wirkungen in vivo zukommen, die das Serum in vitro in starkem Maße äußert. Verf. schreibt der zellularen oder Gewebssimmunität eine viel größere Bedeutung zu. Die Immunität sei das Resultat eines Kampfes zwischen Virus und bestimmten Gewebszellen. Selbst in seinen einzelnen Geweben verhält sich der von einem pathogenen Mikroorganismus oder dessen Gift angegriffene Organismus nicht einheitlich. Einige Zellarten reagieren darin stärker als die andern. Erstere gehen zu Grunde; letztere bleiben erhalten und erhalten so einen immunen Organismus. Das zugrunde gegangene Zellmaterial gelangt in kolloider Lösung ins Blutplasma und bildet die Immunkörper. Die Spezifität ist möglich durch die Spezifität der angegriffenen Gewebszellen. Wahrscheinlich werden hauptsächlich die Grenzschichten der Zellen angegriffen und in neue Verbindungen verwandelt.

Bezüglich des Mechanismus der sogenannten spezifischen serologischen Reaktionen wird zugegeben, daß er durch den Verlauf in kolloiden Flüssigkeiten modifiziert wird. Aber auch in diesen gilt das Spezifitätsgesetz, daß eine übersättigte Lösung durch Eintragen einer Spur der festen Phase des

gleichen Stoffs zur Ausscheidung angeregt wird. Allerdings handelt es sich z. B. bei den Präzipitationsreaktionen nicht um feste Phasen, sondern nur um Flüssigkeiten. Diesem Einwand versucht Verf. durch die Erwiderung zu entgehen, „daß bei gewissen kolloiden Lösungen die Entscheidung schwer fällt, ob die disperse Phase als fest oder nicht fest anzusehen ist“. [Falls der Hinweis auf die Analogie mit der Uebersättigung berechtigt ist, ist die Schwierigkeit nach Ansicht des Ref. geringer als Verf. meint. Denn es ist wahrscheinlich, daß auch die flüssige Phase so wirken kann. Selbst von Gaskeimern wurde dies Koll.-Zeitschr. 16, 76 (1915) angedeutet.]

R. E. Lg.

Osborne, T. B., A. J. Wakeman, C. S. Leavenworth u. O. L. Nolan, **Proteine der Kuhmilch.** (Journ. of Biol. Chem. 33, 7–17, 1918.)

Ein durch Alkoholzusatz koagulierte Milchglobulin enthielt nur 0,24 Proz. P, während es vor der Fällung 2,2 Proz. P enthielt. Es scheint ein Phosphatid abgespalten zu werden. Mit Vitellin ist es ähnlich.

R. E. Lg.

Perutz, A., u. M. Rosemann, **Beiträge zur Theorie der Gerinnung.** (Biochem. Zeitschr. 92, 90–95, 1918.)

Selbst in außerordentlich starken Verdünnungen von normalem Blutplasma (1:2000, wobei in 4 ccm nur $\frac{1}{9000}$ mg Fibrinogen vorhanden ist), kann man noch eine Fibrinbildung erkennen.

Verschiedenes spricht gegen die Fermentnatur des Thrombins. Die beobachteten Erscheinungen erklären sich dagegen nach der Annahme von Nolf, daß die Fibrinbildung durch eine kolloidchemische Fällung der beiden Kolloide: Thrombin und Fibrinogen sei. [Vgl. auch Koll.-Zeitschr. 19, 198.] Dabei ist die Menge des entstehenden Fibrins innerhalb gewisser Grenzen proportional der Menge beider Komponenten. Bei kleinen Thrombinmengen müssen die Fibrinogenmengen hinreichend groß sein, bei großen Thrombinmengen genügt hingegen eine kleine Fibrinogenmenge.

R. E. Lg.

Photakis, B., **Ueber die vitale Diffusion von Säuren und Alkalien.** (Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Mediz. 50, Heft 2, 1917.)

Bei lebenden Tieren, die mit Säure vergiftet sind, läßt sich eine starke Diffusion der Säure in die Nachbarschaft des Magens nachweisen. Bei Alkalien dagegen nicht.

R. E. Lg.

Plotz, H., P. K. Olitzky u. G. Baehr, **Die Aetiologie des Fleckfiebers.** (Wien, Urban u. Schwarzenberg, 1917.)

Läßt man Kolonien von *Bacillus typhi exanthematici*, d. h. des Erregers des Fleckfiebers, auf Glukose-Serum-Schrägagar entstehen, so bildet sich um diese herum ein von Niederschlägen herrührender bräunlicher Hof. Dieses Phänomen wurde zuerst von Libman beschrieben, als er Kohlehydrate und nicht koagulierte Serum enthaltende Nährböden für die Züchtung spärlich wachsender Organismen empfahl. Es tritt auf, wenn von einem gegebenen Kohlehydrat Säure gebildet wird und ein hinreichendes Wachstum vorliegt, um die Azidität auf den zur Fällung des Proteins nötigen Grad zu bringen.

R. E. Lg.

Pringsheim, E. G., **Die Kultur der Desmidiaceen.** (Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 36, 482, 1918.)

Dieselbe gelang auf Schichten von Kieselsäure-Gallerten mit einem Gehalt an 0,1 Proz. KNO_3 , 0,02 Proz. K_2HPO_4 , 0,02 Proz. MgSO_4 . R. E. Lg.

Rössle, Ueber das Altern. (Naturwiss. Wochenschr. N.F. 16, 241, 1917.)

Eine wichtige Rolle spielt hierbei das Verhalten der Membranen: Die sich zwischen funktionierende Zellen einerseits, Blut- und Lymphbahn andererseits schiebenden Membranen geringerer Durchlässigkeit erschweren Zu- und Abfuhr. Atrophie durch schlechtere Ernährung. Liegenbleiben von Stoffwechselprodukten.

R. E. Lg.

Schilling, K., Beitrag zur Lehre von der Blutgerinnung. (Biochem. Zeitschr. 95, 220, 1919.)

Entgegen dem Einwand von Herzfeld und Klinger wird die Angabe von Stuber von der ausschlaggebenden Bedeutung der höheren Fettsäuren bei der Blutgerinnungsbeschleunigung durch Organextrakte bestätigt. Vollkommen entfettete Organe sind wirkungslos. (Yamada hatte ein ungenügendes Fettextraktionsmittel angewandt.) Andererseits ist das extrahierte Fett auch allein wirksam. R. E. Lg.

Schmidt, P., Studien zur Frage der Entstehung des anaphylaktischen Anfalls. (Zeitschr. f. Hygiene u. Inf.-Kr. 83, 89—112, 1916.)

Entsteht das anaphylaktische Gift durch parenteralen Abbau von artfremdem Eiweiß oder durch physikalische Vorgänge? E. Friedberger (Koll.-Zeitschr. 21, 44, 1917) sagt mit Recht, daß die Antwort davon abhängt, ob man mit eiweißfreien Kolloiden typische Anfälle erzeugen kann. Der Versuch von E. Nathan war nicht ganz einwandfrei. Denn seine Stärke enthielt noch hinreichende Mengen Eiweiß.

E. Friedberger's Befund, daß man mit Kaolin-adsorptionsversuchen kein Gift erhält, welches beim Meerschweinchen typische Anfälle hervorruft, wird für arteigenes Serum bestätigt. (Mit aktivem Pferdeserum war allerdings ein Versuch erfolgreich.) Ebenso wenig liefert frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd mit Meerschweinchenserum Gifte. Doch ist zur Verwendung von Kaolin und anderem anorganischem Material (Kieselgur — Doerr) zu bemerken, daß sie sich bald zu Boden setzen und so unwirksam werden. Bei quellungsfähigen organischen Stoffen wie Agar oder Stärke würde das nicht der Fall sein. Agar schied aus den Versuchen aus, weil es nach der Entfernung des Eiweißes seine Erstarrungsfähigkeit verlor; eine Eigenschaft, die doch mit der Entstehung des Giftes in Zusammenhang stehen könnte.

Die Stärkeversuche wurden mit der von L. Möser vollkommen eiweißfrei gemachten Stärke angestellt. Es ließ sich tatsächlich mit 0,5 g des frisch bereiteten 10proz. (eiweißfreien) Stärkekleisters auf 5 ccm Serum mit großer Regelmäßigkeit das anaphylaktische Gift im arteigenen aktiven Meerschweinchenserum erzeugen. Die giftige Substanz ist mittelst Filtration durch Berkefeldfilter aus dem Serum zu entfernen; das Filtrat ist selbst in großen Dosen für Meerschweinchen unschädlich (mit einer Ausnahme bei Pferdeserum). In ähnlicher Weise gelingt es, durch Vorbehandlung mit Stärkekleister und nachfolgender Filtration durch Berkefeldfilter die Giftigkeit normalen Pferdeserums für Meerschweinchen zu beseitigen. Aus aktivem frischem Pferdeserum läßt sich durch Digerieren mit frischem Stärkekleister im Brutschrank ebenfalls mit großer Regelmäßigkeit Anaphylatoxin bereiten. Die kleinste Menge einwandfreien Stärkekleisters, durch die noch ein Anfall erzielt wurde, betrug

0,002 g. Solche Verdünnungen liefern noch das Tyndall-Phänomen in ausgesprochener Form.

Diese Versuche weisen darauf hin, daß das anaphylaktische Gift nicht durch parenteralen, fermentativen Abbau artfremden Eiweißes entstehen kann, und daß es höchstwahrscheinlich nicht gelöst, sondern feinstens suspendiert ist.

Man kann sich vorstellen, daß die Giftsubstanzen mehr oder weniger in jedem frischen aktiven Serum vorhanden und wahrscheinlich leicht adsorbierbare, labile Portionen der Globuline sind, die von elektrisch negativ geladenen Kolloiden, ganz besonders Stärkekleister und Bakterien, in ihrem Korn vergrößert und energisch adsorbiert werden.

Es ist sicher, daß diese vergrößerten Globulinteilchen und die mit ihnen überzogenen Kleisterpartikelchen und Bakterien nicht vollständig durch Zentrifugieren aus dem Serum zu entfernen sind und einem Meerschweinchen intravenös eingespritzt, wie Fremdstoffen mit noch ungesättigten Oberflächen weiter adsorbierend wirken, und zwar auf ähnliche Teile der Globulinfraction; daß sie ferner auch mit Leukozyten und Blutplättchen verkleben. Das erste Kapillargebiet, wo sie selbst größtenteils, einen Wandbelag bildend, der Adsorption anheimfallen, ist das der Lungen; die geringere Strömungsgeschwindigkeit des Blutes in den Lungenkapillaren erleichtert diese Adsorption. Durch hinzutretende Leukozyten, Blutplättchen, Globulinteilchen (darunter wohl auch Fibrinogen), vielleicht auch durch Kontraktion der kleinen Gefäße, entsteht ein Strömungshindernis im kleinen Kreislauf, das der Verminderung des Querschnittes des Strombettes proportional ist. Wahrscheinlich bewirkt auch die Wirbelbildung im Herzen schon eine gewisse Verklebung und Vergrößerung der Teilchen.

R. E. Lg.

Tomaszewski, Z., Ueber die chemischen Erreger der Magendrösen. I. Der Einfluß von Organextrakten auf die Sekretion des Magensaftes. (Pflüger's Arch. 170, 260, 1918.)

Bisher gelang die Isolierung des sekretionsfördernden Stoffes noch nicht. Durch kolloides Eisen wird er fast restlos gefällt. Sublimat tut dies dagegen nicht.

R. E. Lg.

Troendle, A., Ueber die Permeabilität des lebenden Protoplasmas für einige Salze. (Arch. des Sc. phys. et nat., Genève [4] 45, 38, 1918.)

Für das Eindringen von Salzlösungen in Pflanzengewebe gilt nicht das Fick'sche Diffusionsgesetz. Das bald eintretende Nachlassen des Eindringens wird als eine Art Ermüdungserscheinung der Zelle aufgefaßt.

R. E. Lg.

Vernes, A., u. R. Douris, Einwirkung von Eisenrhodanid auf normales menschliches Serum. (Compt. rend. 167, 972, 1919.)

Vernes hatte früher (Compt. rend. 165, 769, 1917) bei wechselnden Mischungen von Serum mit kolloiden Eisenhydroxydlösungen periodische Ausflockungen erhalten. Solche erhält er jetzt auch mit Eisenrhodanidlösungen.

R. E. Lg.

Verzár, F., Kontraktion und Starre des quergestreiften Muskels nach Untersuchungen mit vitalen Farbstoffen. (Biochem. Zeitschr. 90, 63—77, 1918.)

Säurefuchsin, Lichtgrün und Guineagrün B, welche durch Na_2SO_3 farblos werden, werden dies auch durch ruhendes Muskelgewebe. (Verzár spricht von Reduktion.) Wird der Muskel zur Kontraktion gebracht, so tritt wieder Färbung ein. Bei der Toten-, Wärme-

und Chloroformstarre dagegen nicht. Deshalb können Muskelarbeit und Toterstarre nicht wesensgleich sein. Bei beiden häuft sich Milchsäure an. „Es spricht vieles dafür, daß die Muskelkontraktion eine Quellung durch Milchsäure ist. Dann aber scheint bei der Muskelstarre mit oder ohne Quellung noch etwas anderes zu geschehen.“ Von einem Auftreten stärkerer reduzierender Stoffe bei der Starre ist nichts bekannt. Deshalb bringt Verzář die Entfärbung jener Farbstoffe bei der Starre mit folgender Erscheinung in Zusammenhang: Verdünnte Lösungen derselben in Eiereiweiß oder Serum werden schneeweiß entfärbt, wenn man das Eiweiß durch Hitze zur Koagulation bringt. (Bei dem nicht durch Na_2SO_3 entfärbbaren Cyanol oder Trypanrot tritt dies nicht ein.) Verzář vermutet deshalb, „daß bei der Starre im Gegensatz zur Muskelarbeit das Muskeleiweiß ausgefällt wird.“ Daneben soll jedoch auch die Verkürzung in der Starre ein Quellungsprozeß in den Fibrillen sein können. R. E. Lg.

Verzář, F., Untersuchungen über den Zusammenhang verschiedener Stoffwechselprozesse bei *Bacterium coli commune*. (Biochem. Zeitschr. 91, 1, 1918.)

Eine Anzahl Forscher glaubte die Narkose durch Membranwirkungen erklären zu können. Dadurch wurde sie ein kolloidchemisches Problem. Mit Verworn-Mansfeld sieht jedoch Verzář in ihr eine Oxydationshemmung. R. E. Lg.

Vészi, J., Die physikalisch-chemische Theorie der Narkose. (Pflüger's Arch. 170, 313, 1918.)

Auch anärober Bakterien lassen sich narkotisieren. Deshalb kann die Erklärung durch Lähmung der Oxydationsvorgänge nicht richtig sein. — In der Narkose wird die Oberflächenspannung in den Zellen reversibel herabgesetzt. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Stoffwechselreaktionen vermindert. R. E. Lg.

Toennissen, E., Ueber die chemische Beschaffenheit der Bakterienhüllen und über die Gewinnung der Eiweißsubstanzen aus dem Innern der Bakterienzelle. (Münch. med. Wochenschr. 66, 1412, 1919.)

Die Bedeutung der Bakterienkapsel für die Virulenz erkannten Gruber, Preiß, Eisenberg. Verf. fand einen Parallelismus zwischen Größe der Kapsel und Pathogenität. Hamm hielt die Hüllsubstanz beim Friedländerbazillus für ein Nukleoalbumin, Fürst für einen trypsinlöslich werdenden Eiweißkörper. Nach den Analysen des Verf. besteht die Gallerthülle nur aus einem höheren Kohlehydrat. Dadurch wird natürlich ihre Antigennatur in Frage gestellt. (Vermutlich gilt dies auch für Milzbrand usw.) Der Zusammenhang zwischen Gallerthülle und Virulenz ist wahrscheinlich ein indirekter. R. E. Lg.

Willstätter, R., u. A. Stoll, Ueber das Verhalten des kolloiden Chlorophylls gegen Kohlensäure. (Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, dritte vorläufige Mitteilung.) (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 50, 1791—1801, 1917.)

Die Lösungen des Chlorophylls in organischen Lösungsmitteln werden durch CO_2 nicht beeinflusst. Bei der Einwirkung von CO_2 auf die kolloide Lösung des Chlorophylls in Wasser wird dagegen die komplexe Bindung des Magnesiums zerstört. Das Chlorophyll wird in MgCO_3 und Phäophytin gespalten, welches ausgeflockt wird. Flocken starke kolloide Lösungen von Chlorophyll beim Stehen das Chlorophyll in geringerer Dispersität aus, so verliert letzteres sein Adsorptionsvermögen für CO_2 nicht. R. E. Lg.

Willstätter, R., u. A. Stoll, Ueber Peroxydase. (Liebig's Ann. d. Chem. 416, 21, 1918.)

Die Meerrettich-Peroxydase läßt sich aus der unzerstörten Zelle nicht oder sehr schwer ausziehen. Die Extraktion aus der zerstörten Zelle gelingt zum Teil. Jedoch ist der Wert der daraus entstehenden Enzymlösungen sehr abhängig von der Feinheit der beim Zerreiben des Rettichs erhaltenen Partikel. Denn die Oxydase verteilt sich zwischen Lösungsmittel und adsorbierender pflanzlicher Substanz. Gegen die Verwendung größerer Mengen Lösungsmittel spricht die Schwierigkeit der Filtration der schleimigen Suspensionen. Die Verfasser zerkleinern deshalb für diese Zwecke die Wurzel nur sehr klein. Auch das adsorbiert bleibende Enzym soll dann wie gelöst wirken. R. E. Lg.

Wuth, O., Beitrag zur biologischen Kenntnis des Oedemgiftes. (Biochem. Zeitschr. 93, 289 bis 311, 1919.)

In vitro vermag Lezithin die durch Oedemtoxin herbeigeführte Hämolyse zu verhindern. Die anderen untersuchten Lipoide waren wirkungslos. Als Substanz oder als Membran (nach Pascucci) wirkt Lezithin jedoch nicht. Auch hier (vgl. Porges), ist seine Reaktionsfähigkeit an die Zustandsform einer kolloiden Lösung gebunden. Die Toxinentfernung von Lezithin ohne Schädigung des ersteren gelang bisher nicht.

Neben der Zerstörung der Lipoidmembran der Erythrozyten durch das Oedemtoxin findet auch eine Bindung des Giftes durch Stromata statt. Eine bloße Adsorption erscheint dabei den quantitativen Verhältnissen nach ausgeschlossen. R. E. Lg.

Katayama, S., Neue Versuche über die quantitative Absorption von Staub durch Versuchstiere. (Arch. f. Hygiene 85, 309—323, 1915.)

Zum Verständnis der vielfach üblich gewordenen Inhalationen von feinsten Verstäubungen dürfte diese Untersuchung von Wichtigkeit sein. Ein feinst verteilter Spray von Malachitgrün gab bei den Versuchstieren eine schwache Grünfärbung selbst der feinsten Bronchien in der ganzen Lunge. Gleiche Verteilung trat nach dem Spray einer Emulsion von Schimmelpilzsporen ein. R. E. Lg.

Landsteiner, K., Ueber die Bedeutung der Proteinkomponente bei den Präzipitinreaktionen der Azoproteine. (Biochem. Zeitschr. 93, 106—118, 1919.)

Vergleichende Versuche mit Azokörpern der Proteine und deren Spaltungsprodukten machen es wahrscheinlich, daß Fällungen mit Immunsrum nur mit solchen Stoffen stattfinden, welche eine beträchtliche Molekulargröße und dadurch ausgesprochen kolloide Beschaffenheit besitzen. Letztere ist eine notwendige Bedingung für die Bildung der Niederschläge (nicht für die Reaktion zwischen Antikörper und Antigen überhaupt). Da die Molekulargröße von größerer Bedeutung als die besondere chemische Struktur der Proteinkomponente zu sein scheint, könnte es vielleicht gelingen, die Proteine in dieser Beziehung durch andere kolloide Substanzen zu ersetzen, die eine mit dem Immunsrum reagierende Gruppe enthalten. R. E. Lg.

Messerschmidt, Th., Das Desinfektionsvermögen der Metalle und seine Ursachen mit

besonderer Berücksichtigung der Wirkung des Kupfers. (Zeitschr. f. Hygiene 82, 289—325, 1916.)

Als reines Metall wirkt Kupfer nicht keimtötend. Es muß sich ein lösliches Salz daraus bilden. Solchen verdanken auch kupferhaltige Münzen und Gebrauchsgegenstände ihre Keimarmut. R. E. Lg.

Salant, W., J. B. Rieger u. E. L. P. Treuthardt, **Absorption und Schicksal des Zinns im Organismus.** (Journ. of Biol. Chem. 17, 265—273, 1914.)

Im Magendarmkanal ist Adsorption von eingeführten löslichen Zinnsalzen möglich. R. E. Lg.

Saxl, P., **Ueber die keimtötende Fernwirkung von Metallen (Oligodynamische Wirkung).** (Wien. klin. Wochenschr. 30, 714—718, 1917.)

Eine Bakterienaufschwemmung wird gleichmäßig verteilt in einer Gelatine- oder Agarlösung, in ein Reagensglas gegossen, ein Silber- oder Kupferdraht eingesteckt und erstarren gelassen. In einer ganz bestimmten Entfernung um die Drähte herum bleibt die Bakterienvermehrung aus. Beim Kupfer könnte man mit Spiro an eine Lösung denken. Beim Silber nicht. Denn wenn sich wirklich etwas lösen würde, müßte es als AgCl gefällt werden. Der gleiche Hof bleibt auch, wenn die Drähte mit Pergamentpapier umhüllt sind. Saxl findet die Hauptschwierigkeit der Erklärung darin, daß kein allmähliches Abklingen der Wirkung zu beobachten ist. Bis zu einer gewissen Fläche ist sie eine vollkommene. Darüber hinaus ist keine Spur zu merken. [Diese außerordentlich scharfe Abgrenzung ist aber auch bei jedem Eindiffundieren eines Stoffs in eine Gallerte zu beobachten, der in der Gallerte einen anderen Stoff findet, mit dem er sich chemisch umsetzt. Ref.] R. E. Lg.

Starkenstein, E., **Fleckfieberstudien.** (Wien. klin. Wochenschr. 30, 127—136, 1917.)

Trotz der beobachteten entfiebrnden und heilenden Wirkung der Kollargolinjektionen wird von deren Verwendung bei Fleckfieber entschieden abgeraten. Neben der parasitären Wirkung wird nämlich auch eine starke organotrope Wirkung angenommen. R. E. Lg.

Veil, W. H., **Ueber intermediäre Vorgänge beim Diabetes insipidus und ihre Bedeutung für die Kenntnis vom Wesen dieses Leidens.** (Biochem. Zeitschr. 91, 317—380, 1918.)

Zwei Gruppen dieser Krankheit lassen sich unterscheiden, welche diametrale Gegensätze im Wasserhaushalt zeigen. Beim „hyperosmotischen“ Diabetes insipidus ist die Fähigkeit des Organismus, sein Wasser festzuhalten, verloren gegangen. Deshalb „verdurstet“ er bei nicht abundanter Wasserzufuhr. Beim „hyposmotischen“ Diabetes insipidus scheint „der ganze Organismus auf eine niedrigere osmotische Stufe eingestellt“. „Die Untersuchung der intermediären Bewegungen im Salz- und Wasseraustausch weisen darauf hin, daß hier nicht primär venale, sondern primäre Gewebsanomalien vorliegen.“ [Auf den verlockenden Versuch, letztere mit M. Fischer's kolloidchemischen Prinzipien in Beziehung zu bringen, geht Verf. nicht ein. Auch diese wird übrigens die hier beschriebenen eigenartigen Wirkungen des Hypophysen-Hinterlappenextrakts zu beachten haben. Dieser vermag nämlich wasserverarmte Gewebe zu zwingen, Wasser bis zu einem gewissen Grade festzuhalten. Ref.] R. E. Lg.

Voigt, J., **Ueber das Verhalten geschützter Silberhydrosole in Elektrolytlösungen und Blutserum.** (Biochem. Zeitschr. 96, 248, 1919.)

Verdünnung von Kollargol- oder Dispargenlösungen mit Ringerlösungen führten zu Farbänderungen. Beim Verdünnen mit destilliertem Wasser traten dieselben dagegen nicht auf. Noch anders verhielt sich Blutserum. Dieser Unterschied wird auf den Kolloidgehalt des Serums zurückgeführt. Auch Sera von Gesunden und Kranken gaben Farbenunterschiede. Vielleicht kann sich eine diagnostische Methode daraus entwickeln. R. E. Lg.

Wachter, F., **Intravenöse Kollargoltherapie bei Influenzapneumonie.** (D. Mediz. Wochenschr. 44, 1295—1296, 1918.)

Intravenöse Injektionen von Fulmargin verkürzen die Krankheitsdauer und vermindern die Sterblichkeitsziffer. R. E. Lg.

Wassermann, A., v., **Ueber den Gasbrand.** (Pharm. Ztg. 64, 217—218, 1919.)

v. Wassermann hatte (Koll.-Zeitschr. 20, 58, 1917) seine Kolloidtherapie des Gasbrands fast als klassisch hingestellt. Dann hörte man jedoch nichts mehr davon. Auch der vorliegende Auszug aus einem zusammenfassenden Vortrag über den Gasbrand spricht nur noch von den Erfolgen der Serumtherapie. R. E. Lg.

Zimmermann, O., **Ueber Ruhrbehandlung mittelst Toxinausflockung.** (Berl. klin. Wochenschr. 55, 1123, 1918.)

Beabsichtigt ist hierbei eine Ausflockung der Toxine durch ein saures Kolloid: Eine schwach essigsaure Karragheenlösung wird als Klysma benutzt. R. E. Lg.

Walter, M., **Zur Pharmakologie der digitalisartigen Verbindungen.** (Biochem. Zeitschr. 92, 267 bis 281, 1918.)

Bei der Vitalfärbung ist folgendes zu beachten: Für basische Farbstoffe sind die Zellen viel permeabler als für Säurefarbstoffe. Die Anreicherung der basischen Farbstoffe in den Zellen erfolgt durch chemische Bindung an das Protoplasma. „Aus diesen Gründen lassen die Zellen aber auch die basischen Farbstoffe relativ leicht wieder los. Die reversible chemische Bindung wird durch hydrolytische Spaltung rückgängig gemacht.“

Säure Farbstoffe werden dagegen von den meisten tierischen Zellen kaum eingelassen. Nur bei den Nierenzellen und gewissen interstitiellen Zellen in sämtlichen Organen ist dies im höheren Maß der Fall. Selbstverständlich ist dies abhängig vom Dispersitätsgrad. Die schwieriger aufgenommenen kolloiden Farbstoffe werden kräftiger gespeichert. Deren Färbungen können monatelang persistieren. Diese Speicherung beruht wahrscheinlich auf Adsorption. (Küster, Ruhland u. a.) Die negative Ladung dürfte dafür verantwortlich zu machen sein. Denn nach Schulemann werden von jenen Bindegewebszellen auch andere negativ geladene Teilchen (Ultramikronen von Ag, Au, Pt, Pl, ferner Partikeln von Kohle, Zinnober, Bakterien) festgehalten.

Lassen sich auch kolloide Pharmaka mit den physikochemischen Eigenschaften der Säurefarbstoffe im Interstitium der Organe eines lebenden Tieres speichern? Die Abgabe derselben an die Säfte würde dann nur allmählich erfolgen. Damit würde eine protahierte milde Wirkung ausgeübt werden.

Die digitalisartig wirkenden Stoffe erfüllen bis zu einem gewissen Grad diese Verbindungen. Allerdings könnte man an ihrer Kolloidnatur zweifeln. Deshalb wurden mit Digitalin, Digipuratum, Digitalein,

Helleborein, Convallamarin, Strophantin, Antiarin, ferner mit den Glykosiden Amygdalin, Phloridzin, Baptisin folgende Versuche gemacht:

1. Diffusibilität durch Membranen aus chromierter Gelatine war bei allen diesen Stoffen vorhanden. In der folgenden Tabelle wird die bei Amygdalin im Außenwasser gefundene Menge = 100 gesetzt.

Substanz	Mol.-Gew.	Relat. Diffusibilität
Amygdalin	493	100
Phloridzin	472	91
Quabain	498	77
Digitalein	—	59
Antiarin	521	56
Baptisin	568	50
Digitalin pulv. . .	—	48
Strophantin	796?	36
Digipuratum	—	30
Digitalin amorph. .	700	33—20
Convallamarin . . .	512	17
Helleborein	596?	7

Die erwartete Beziehung zwischen Molekulargewicht und Diffusibilität bestätigte sich also nicht.

2. Die elektrische Ladung erwies sich bei den kataphoretischen Versuchen in allen Fällen negativ.

3. Adsorptionsversuche wurden gemacht durch Schütteln der wässrigen Lösungen mit Blutkohle (mit wenig ausgesprochener elektrischer Ladung), Bolus (negativ geladen), Aluminium oxydatum anhydr. (positiv geladen). In keinem Fall ließ sich die Adsorption eines der Herzgifte durch die Adsorptionsisotherme ausdrücken. Dagegen waren die adsorbierten Mengen häufig unabhängig von der Konzentration des gelösten Stoffs. (Wie nach Biltz und Freundlich häufig bei der Adsorption von Kolloiden.) Auf Kohle wurde von Convallamarin und Helleborein wenig, von Amygdalin und Quabain ziemlich viel adsorbiert. Von Digitalin und Digipuratum fast gleich viel. Das Umgekehrte war dagegen erwartet worden. Denn geringe Diffusibilität als Ausdruck eines kolloiden oder semikolloiden Charakters prädisponiert im allgemeinen zu starker Adsorption. [Aber das Diffusionsvermögen durch Membrane widerspricht doch eigentlich dem kolloiden Zustand! Ref.]

Eine Beziehung der vorgenannten Erscheinungen zur Reversibilität der Giftwirkung (auf das isolierte Froschherz) ließ sich nicht feststellen. Auch war letztere keineswegs mit der kumulativen Wirkung der Gifte auf das ganze Tier vergleichbar. Vorläufig wurden also die Erwartungen nicht erfüllt.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

d) Photographie.

Rieder, J., Die Riekau-Aetzung. (Umschau 22, 395, 1918.)

Der photographische Aetzgrund auf der Metallplatte wird mit einer Mischung von Asphalt und Kautschuk bereitet. Behandelt man die Schicht nach der Belichtung unter einem Negativ mit Alkohol oder Azeton, so zerfällt sie an den belichteten Stellen zu einem abwischbaren Staub. Das Zurückbleibende genügt jedoch noch nicht zur Aetzung mit verdünnten Säuren. Jedoch ist dies der Fall, wenn man die zurückbleibende klebrige Schicht mit einem Harzpulver einstaubt und dieses anschlulzt. — Dem zur Ent-

fernung des belichteten Asphalt-Kautschuks dienenden Alkohol setzt man zweckmäßig eine Spur Salpetersäure zu. Der Staub läßt sich nach der leichten Anätzung des Bodens vollständiger entfernen. R. E. Lg.

Schaar, F. K., Abziehbilder mittelst Tiefdruckes. (Graph. Revue f. Oesterr.-Ung. 19, 15, 1917.)

Bisher bestand darin eine Schwierigkeit, daß die schweren keramischen Farben sich in der Druckform zu Boden setzten. Das wird dadurch verhindert, daß der Farbe etwas Kieselgur zugesetzt wird. R. E. Lg.

e) Färberei.

Erban, F., Beiträge zur Analyse von Schmelz- oder Spickölen für Textilizwecke. (Mitt. d. K. K. Techn. Versuchsamts 6, 19, 1917.)

Bisher wurde für bessere Wollwaren meist Elain benutzt, das zur leichteren Emulgierbarkeit teilweise mit Ammoniak neutralisiert wurde. Oder im Elain wurden Neutralfette bzw. -öle emulgiert. Nur für billigere Artikel wurden Kombinationen von teilweise verseiften und sulfurierten Ölen mit Mineralölen verwendet. Jetzt muß man hauptsächlich Mineralöle verwenden. Es ergab sich die Aufgabe, letztere emulgierbar zu machen, zugleich aber auch dafür zu sorgen, daß die daraus hergestellten Schmelzen sich aus dem Fasermaterial ohne Seifen wieder herauswaschen lassen.

Bei der Untersuchung derartiger Ersatzpräparate hat der Analytiker zu beachten: Der Hauptbestandteil ist stets ein Mineralöl von mittlerer Viskosität, das frei von leicht flüchtigen Bestandteilen sein muß. Als emulgierende Mittel kommen vor: Neutrale, saure oder auch alkalische Seifen, teilweise oder ganz neutralisierte türkischrotölartige Sulfosäuren bzw. sulfurierte Fettkörper, Naphthensäuren (Karbonsäuren, Sulfosäuren und Sulfokarbonsäuren) und endlich Verdickungsmittel wie Pflanzenschleime, Carrageenabkochungen, Gummilösungen, Norgine, dextrinartige Produkte, Leimwasser usw. — Die Verfahren zur Feststellung dieser Stoffe werden hier beschrieben.

R. E. Lg.

h) Leim; Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Fellers, C. R., Die Analyse, Reinigung und einige chemische Eigenschaften von Agar-Agar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 1128, 1916.)

Entweder werden die Algen nur in der Sonne getrocknet und gebleicht oder man stellt eine Gallerte aus ihrem Auszug her und läßt aus diesem das Wasser herausfrieren. Oft wird auch Bleichung mit SO_2 angewandt. Dadurch kann der Agar eine unnatürliche Säure aufweisen, die vor seiner Verwendung zu Kulturzwecken neutralisiert werden muß.

Reinigung: Entfettung durch Aetherwaschung. Dann Waschen mit vierprozentiger Essigsäure, dann mit reinem Wasser. Herstellung einer fünfprozentigen Lösung, die im Autoklaven erhitzt wird, Kolieren durch Baumwolle, Fällen des Filtrats durch Einguß in die fünffache Menge 95 prozentigen Alkohol, Trocknung bei 100°. Das Gallertbildungsvermögen wird hierdurch nicht herabgesetzt. Dieser gereinigte Agar ist dann für manche Kulturen geeignet, die auf ungeeignetem versagen. Zu Gallertbildungen genügen 0,3 bis 0,4 Proz. dieses Agars.

Durch dreiprozentiges HCl wird dem Agar das Gallertbildungsvermögen genommen. Selbst Alkohol und Aether fällen ihn dann nicht mehr. Bei Einrühren von Chloroform in eine kochende Agarlösung bilden sich zwei Schildchen aus: Oben Wasser-Agar, unten Chloroform-Agar. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Anonym, Wasserdichte Imprägnierungen für Zellstoffe, Brotbeutelstoffe usw. (Chem.-techn. Industrie 1, Nr. 3, 1917.)

Als Beispiel: Das Gewebe wird dreimal durch eine Aluminiumazetatlösung von 7° Bé gezogen. Hierauf bei 40° zwölf Stunden getrocknet. Schließlich behandelt mit einer Emulsion aus 20 kg Harzseife, 15 kg Stearin, 4 kg Paraffin, 2 kg Hagenwachs, 5 kg Leinölfirnis in 300 Liter Wasser. R. E. Lg.

G., A., Keranit, ein neues Walkmittel. (Chem.-techn. Industrie 1, Nr. 4, 1917.)

Die Wirkung der Seife beim Walken beruht auf ihrer Eigenschaft, die Wollfasern aufzuquellen und dadurch für das Verkleben mit den benachbarten Wollfasern geeignet zu machen. Diese Eigenschaft hat das neue „Keranit“ in noch höherem Grade. Man kann jedoch nur einen Teil der Seife durch dasselbe ersetzen, weil sich sonst beim nachherigen Auswaschen kein Seifenschaum bilden und beim Fehlen von Soda die in der Ware enthaltenen Schmelzöle nicht verseift würden. Bei der Keranitbehandlung laufen die Stücke viel weniger ein. R. E. Lg.

Hottenroth, V., Bestimmung des Reifegrades der Viskose. (Chem.-Ztg. 39, 119, 1915.)

Viskose braucht bei steigendem Reifungsgrad immer weniger Chlorammonlösung zur augenblicklichen Koagulation. Darauf beruht dieses Titrierverfahren. R. E. Lg.

Plüss-Stauffer, G., Neuartige Herstellung wasserdichter Gewebe. (Chem.-techn. Industrie 1, Nr. 6, 1917.)

Die dünne Haut, welche sich auf Oelfarben oder Firnissen bildet, wird abgehoben, auf Zeug übertragen und damit durch Druck vereinigt. R. E. Lg.

Voraberger, R., Ein Beitrag zur Herstellung von Spinnpapier. (Papierfabrikant 15, 221, 1917.)

Zur Leimung wird Viskose empfohlen. Zinksulfat ist zu deren Fällung geeigneter als Magnesium- oder Ammoniumsulfat. R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Andés, L. E., Zur Abhandlung: Der eigentümliche Fall des Ueberganges eines Oelfarbenanstriches in lösliche Form. (Chem.-techn. Ind. 1, Nr. 2, 1917.)

Die von W. Stadlin beschriebene Erscheinung ist ziemlich allgemein bekannt bei zinkweißhaltigen Anstrichen. O. M. Meißl beschrieb sie in den Ber. des k. k. Arbeitsministeriums Wien 6, 22 (1907). Der Wasserdampf läßt eine wasserlösliche Zinkseife entstehen. Bei Gegenwart von Bleiweiß ist dies nicht der Fall. R. E. Lg.

Andés, L. E., Teer als Anstrichmittel für Eisen zum Schutz gegen Atmosphärrillen. (Farben-Ztg. 24, 183, 1918.)

Leinöl bzw. Leinölfirnis bildet noch immer die besten Schutzschichten. Steinkohlenteer läßt sich nach einiger Zeit abreiben. Außerdem befördert sein Eisengehalt das Rosten. Bei einer größeren Menge des hiergegen vorgeschlagenen Zusatzes von feinpulverigem Aetzkalk tritt eine Koagulation des Teers ein. Mehr Aussicht auf Anwendbarkeit hat der nach C. Harries ozonisierte Braunkohlenteer. F. Fischer hat damit fettsäureähnliche Produkte erhalten. Andés empfiehlt Versuche mit Gemischen desselben mit Resinaten des Bleis oder Mangans. R. E. Lg.

Anonym, Fliegenleim. (Chem.-techn. Ind. 1, Nr. 5, 1917.)

Kolophonium 55, Leinöl 35, Honig 10 Teile. Etwas Anisöl. R. E. Lg.

Baskerville, Ch., Reinigung von vegetabilischen Oelen. (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 8, 118, 1916.)

Zuerst werden die kolloiden Verunreinigungen mit einprozentiger NaCl-Lösung ausgesalzen, dann mit Alkali neutralisiert, bei 60° mit 2 Proz. Zellulose verrührt, dann filtriert. R. E. Lg.

Buchner, G., Ueber Saponinstoffe (Saponine, Sapotoxine). (Die Seife 2, Nr. 3, 5, 1917.)

Die hämolytische Wirkung der Saponine wird erklärt durch eine Adsorption des in den Blutkörperchen enthaltenen Cholesterins. — Der übliche geringe Zusatz von Saponin zu einem tonhaltigen Waschmittel hat nicht viel Zweck. Denn das Saponin wird vom Ton adsorbiert und dadurch wird sein Schäumvermögen aufgehoben. R. E. Lg.

Hagemann, O. Ch., und Ch. Baskerville, Verfahren zur Ausführung katalytischer Prozesse und Katalysatoren für dieses Verfahren. (Seife 3, 435, 1918.)

Verwendung von äußerst dünnen Häuten oder Schuppen (von 0,00128 bis 0,00064 mm Dicke) von Nickel oder Kobalt als Katalysatoren bei der Hydrogenisation von Fetten, fetten Oelen und Fettsäuren. Da ihre beiden Seiten wirksam sind, sind sie ausgiebiger als die auf Kieselgur, Asbest oder anderen feinverteilten Metallen niedergeschlagenen Metalle. R. E. Lg.

Henkel, Ton als Ersatzmittel für Seife und vergleichende Versuche zwischen vorschriftsmäßigem K.A.-Seifenpulver mit einem Zusatz von 2 Proz. Ton. (Seifenfabr. 37, 114, 1917.)

Die Verminderung der Schaumwirkung durch Zusatz von Ton wird auf eine Adsorptionsverbindung zwischen Ton und Seife zurückgeführt. R. E. Lg.

Holde, D., Zur Benutzung von Graphit als Schmiermittel. (Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 181, 1917.)

H. Goldschmidt hatte angegeben, daß in einigen Fabriken die Lager mit reinem Graphit, unter Ausschluss von Oel, geschmiert würden. Eine Nachforschung ergab, daß man ohne Oel doch nicht durchkomme, was auch aus reibungstechnischen Gründen schon zu erwarten war. Die zuweilen verwandten Graphitstifte enthalten ein Bindemittel, das zur Hälfte aus Schwefel und einem talgartigen Fett besteht. R. E. Lg.

Mayer, Oelersparnis durch Graphit. (Techn. Mitt. 1918, 174.)

Statt des hochdispersen Graphits empfiehlt Verf. den gröberen. Ersterer kommt nur bei ganz kleinen, sehr schnell laufenden Zapfen ohne Druckbelastung in Betracht. Sonst soll er keine wesentliche Wirkung ausüben. R. E. Lg.

Müller, W., Ueber Gallseife und die Verwendbarkeit der Ochsen-galle. (Chem.-techn. Ind. 1, Nr. 35, 1917.)

Die weitverbreitete Ansicht, daß die Waschwirkung einer Seife durch Gallenzusatz erhöht werde, ist falsch. R. E. Lg.

Wolff, H., Zur Kenntnis der Kumaronharze. (Farben-Ztg. 22, 917, 1917.)

„Die auffallende Tatsache, daß die Mischung zweier für sich nicht lösender Flüssigkeiten ein gutes

Lösemittel darstellen, dürfte wohl darauf beruhen, daß die geringen einerseits in Alkohol, andererseits in Benzin löslichen Anteile als Schutzkolloide gegenüber den anderen Harzanteilen wirken.“ R. E. Lg.

Zerr, G., Ueber die Schutzmittel gegen Rostbildung. (Farben-Ztg. 22, 965, 1917.)

Auch hier werden die blätterigen und schuppenförmigen Farbkörper (Eisenglimmer usw.) als Zusatzmittel zu den Lacken verworfen, weil sie den Atmospärilien zu viel Angriffspunkte bieten. Der Farbkörper sollte möglichst dispers sein. Reines eingedicktes Leinöl ist am besten, weil die Permeabilität der daraus gebildeten Schicht am geringsten ist.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die variablen Absättigungselemente der Atome. Von Dr. Johannes Korselt. (Zittau 1919, Verein. Druckereien, P. Gutta.) 275 S.

Vor der Lektüre des (leider) wundervoll ausgestatteten Buches muß gewarnt werden, obgleich manche Probleme der Kolloidchemie und Kapillarphysik darin angeschnitten werden. Z. B. Seite 43 die Kapillarität oder Seite 62 die Elektrizitätsleitung der kolloidverteilten Metalle. Denn trotz all der Zitate und einiger eigener Versuche mußte der Beweis für den leitenden Satz ausbleiben, daß von Natur aus allein der Sauerstoff Elektronen als integrierenden Bestandteil enthält.

R. E. Lg.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Herstellung haltbarer, sich nicht entmischender Emulsionen aus wässrigen Lösungen von Leim und ähnlichen Kolloiden. Nr. 312690 10. 5. 1912. Wladimir Plinatus, Bern (veröff. 31. 5. 1919). — Elastische Ueberzüge auf Gewebe usw. mit Hilfe von Leimlösungen, Glycerin und Härtungsmitteln bleiben klebrig oder werden bald rissig und brüchig. Es wurde gefunden, daß diese Mängel beseitigt werden, wenn gewisse Ester bei der Herstellung der Masse mitverwendet werden, so z. B. neutrale oder saure Ester mehrwertiger Alkohole, besonders des Glycerins und organischer Säuren, z. B. der Ameisen-, Essig-, Buttersäure, der Naphthonsäuren, Säuren der Terpenreihe usw. Diese Ester vermindern das Klebvermögen der Leimsubstanz ohne deren Viskosität und Kohärenz zu beeinträchtigen, gestatten ferner die Herstellung homogener Emulsionen zwischen wässrigen Leimlösungen und darin unlöslichen Stoffen, wie Fetten, Ölen, Harzen, Teer, Pech, Kampfer, Kautschuk und dergl. An Stelle von tierischen Leim können auch andere tierische und pflanzliche Kolloide, z. B. Gelatine, Agaragar usw. Verwendung finden. Beispiel: 125 g Gelatine werden mit 60 g Glycerin in 100 g Wasser gelöst, die Lösung wird mit etwa 40 g Triazetin verührt bis homogene Mischung entsteht und endlich mit Formaldehydlösung bzw. Farbstoffen versetzt. Nach den Patentansprüchen kennzeichnet sich das Verfahren zur Herstellung haltbarer, sich nicht

entmischender Emulsionen aus wässrigen Lösungen von Leim und ähnlichen Kolloiden einerseits und Ölen, Fetten, Harzen, Pech, Teer und dergl. wasserunlöslichen flüssigen oder schmelzbaren Stoffen andererseits bzw. unter Zusatz von Glycerin und Härtungsmitteln für die Kolloide dadurch, daß diese Mischungen Ester aus mehrwertigen Alkoholen und organischen Säuren zugesetzt werden, welche sowohl in Wasser und wässrigen Leimlösungen erheblich löslich sind, als auch ein wesentliches Lösungsvermögen für die zu emulgierenden wasserunlöslichen Stoffe besitzen.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

12 n, 1. C. 27840 Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul - Dresden. Verfahren zur Herstellung von elektrokolloidalen Metallhydrosolen. 15. 2. 19. (10. 7. 19.)

2. Erteilungen.

55 c, 2. 316 345. Georg Muth, Nürnberg, Wetzendorferstraße 20. Verfahren zur Herstellung von Emulgierungen für die Papierleimung. 27. 6. 16. M 59807. (6. 10. 19.)

29 a, 6. 317869. Alfred Thilmany, Godesberg. Vorrichtung zur Entlüftung viskoser oder kolloidaler Lösungen und ähnlicher Massen. 20. 2. 19. T. 22561. (17. 11. 19.)

Notizen.

Die Medizinische Fakultät der Universität Königsberg hat für 1920 folgende Preisaufgabe gestellt: „Inwieweit können die Ergebnisse der Kolloidchemie für das Verständnis pathologischer Vorgänge in Zellen und Geweben herangezogen werden?“

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

J. Nordlund: Untersuchungen und Bildungsmechanismus usw. von Quecksilber-Hydrosolen.

Sven Odén: Die automatisch-registrierende Sedimentvorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloid-chemische Probleme.

H. Senttleben und E. Benedict: Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien.

Wa. Ostwald: Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen.

F. Kirchhof: Zur Frage der Heißvulkanisation des Kautschuks.

R. Keller: Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide.

H. Puchner: Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden.

H. Schmidt: Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier.

F. Lundelins: Adsorption und Löslichkeit.

H. Lüers und A. Baumann: Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren.

— und Wo. Ostwald: Zur Kolloidchemie des Brotes, V.

K. Endell: Ueber schlauchförmige „rhythmische“ Rosterscheinungen in einem Meteoriten vom Cañon Diablo.

W. Windisch und W. Dietrich: Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologer der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator.

W. Biltz: Notiz über das System Eisenhydrat - Arsenige Säure.

G. Börjeson: „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide.

B. Kolloidchemische Beihefte:

A. van Rossem: Untersuchungen des Niederländischen Staatl. Kautschukprüfungs-Amtes, Teil V, VI, VII.

M. Samec und H. Haerdtl: Studien über Pflanzenkolloide IX.

H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.

Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien.

(Eingegangen am 16. Nov. 1919.)

Von Hermann Senftleben und Elisabeth Benedict (Breslau).

Ueber die Natur leuchtender Kohlenstoffflammen (Kerze, Azetylenflamme usw.) besteht allgemein die Ansicht, daß in ihnen fester glühender Kohlenstoff in feinsten Verteilung vorhanden ist, d. h. daß solche Flammen ähnlich wie eine kolloide Lösung beschaffen sind. Danach müßten sich Kohlenstoffflammen in jeder, speziell in optischer Beziehung, wie eine solche verhalten, ein Schluß, der zwar öfter bei optischen Untersuchungen an Flammen ausgesprochen, aber unseres Wissens nie weiter wesentlich verfolgt worden ist. Anomalien, die uns bei Untersuchungen an Flammen in ihrem optischen Verhalten entgegentraten, veranlaßten uns, dieser Frage näherzutreten und eingehend zu untersuchen, in wie weit sich aus dem optischen Verhalten der Flammen Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen lassen¹⁾. Die Verfolgung dieser Ansicht war nur unter der Voraussetzung möglich, daß es gelang, typische Eigenschaften kolloider Medien an der Flamme nachzuweisen. Bei zu diesem Zwecke angestellten Versuchen zeigte es sich, daß bei genügend intensiver Bestrahlung der Flamme zerstreutes Licht deutlich genug wahrnehmbar war, um Messungen seiner Intensität zu gestatten. [Figur 1]²⁾. Auch

zeigte das diffuse abgebeugte Licht, wie es der oben ausgesprochenen Ansicht entspricht, bestimmte Polarisationsseigenschaften, die sich ebenfalls mit genügender Genauigkeit meßbar verfolgen ließen. Um aus diesen Versuchen weitere Schlüsse ziehen zu können, war es nötig, diese Untersuchungen quantitativ bis ins einzelne durchzuführen und mittelst der bereits vorliegenden Theorie der Optik trüber Medien aus ihnen Aufschluß bezüglich der Konstitution der Flamme zu gewinnen.



Fig. 1

¹⁾ Betreffs der ganz ausführlichen experimentellen und theoretischen Behandlung dieses Problems vgl. Ann. d. Phys. **60**, 297 (1919).

²⁾ Diese Figur stellt die Photographie einer Kerzenflamme dar, auf die das Licht einer Bogenlampe stark konzentriert ist. Betreffs objektiver Darstellungsmöglichkeit dieser und der im folgenden beschriebenen Beugungserscheinungen an der Flamme vgl. Physik. Zeitschr. **20**, 282 (1919) und Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. **32**, 130—132 (1919).

Als leuchtende Kohlenstoffflamme benutzten wir bei unseren Versuchen stets die Flamme der Hefner-Kerze, da diese am leichtesten konstant zu halten und zu reproduzieren war. Zur Bestrahlung der Flamme erwies sich allein das Licht einer Bogenlampe genügend intensiv, um das sehr schwache abgebeugte Licht in meß-

barer Helligkeit zu erhalten. Die Intensitätsmessungen selbst wurden teils mit einem König-Martens'schen Spektralphotometer, teils mit einem Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum ausgeführt, teilweise, wenn es sich um Untersuchungen der Polarisations-eigenschaften handelte, in Verbindung mit geeigneten Polarisations-einrichtungen; da es sich als nötig erwies, die Messungen in verschiedenen Richtungen zum einfallenden Strahl vorzunehmen, wurde die Apparatur drehbar aufgestellt.

Von den verschiedenen Eigenschaften des in der Flamme zerstreuten Lichtes haben wir zunächst die Intensität des Lichtes und seinen Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Richtung zum einfallenden Strahl gemessen. Durch weitere Messungen wurde der Verlauf der Intensität des unter einem konstanten Winkel abgelenkten Lichtes mit der Wellenlänge bestimmt, und schließlich deren Zusammenhang mit der Absorption der Flamme festgelegt.

Aus den erst genannten Messungen ergab sich, daß die Intensität des abgelenkten Lichtes sehr stark mit der Richtung variiert, und zwar mit wachsendem Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und einfallendem Strahl beträchtlich zunimmt, z. B. bei einer Aenderung des Winkels von 45° auf 140° um 300 Proz. Der Polarisationsgrad, d. h. der polarisierte Anteil des abgelenkten Lichtes, erreicht bei einem Beobachtungswinkel von ca. 90° zum einfallenden Strahl ein ausgeprägtes Maximum von ca. 86 Proz. und zeigt nach kleineren und größeren Winkeln hin einen steilen Abfall.

Was nun die Abhängigkeit der Intensität des abgelenkten Lichtes von der Wellenlänge anlangt, so zeigen die Messungen eine starke Zunahme der Intensität nach kürzeren Wellenlängen hin, und zwar steigt sie in einem Wellenlängenbereich von $0,700\mu$ bis $0,475\mu$ annähernd um ca. 150 Proz.

Ueber den Verlauf der Absorption der Flamme liegen bereits direkte Messungen im sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet von A. Becker³⁾ und R. Ladenburg⁴⁾ vor, aus denen eine sehr starke Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Wellenlänge, mit deren Zunahme es stark abnimmt, folgt. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich indirekt aus Strahlungsmessungen, die Lummer-Pringsheim⁵⁾

sowie F. Kurlbaum⁶⁾ an leuchtenden Flammen durchgeführt haben. Im Gegensatz hierzu zeigt die Kohle, die ja die lichtaussendenden Partikel in der Flamme bildet, im massiven Zustande im sichtbaren und angrenzenden ultraroten Spektralgebiet ein von der Wellenlänge fast unabhängiges Absorptionsvermögen⁷⁾. Da die Aufklärung dieser Diskrepanz im Verhalten desselben Stoffes ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit bildete, sahen wir uns veranlaßt, noch einmal selbst Messungen des Absorptionsvermögens mit möglichster Genauigkeit vorzunehmen. Wir waren in der Lage, vermittelst einer von uns vor einiger Zeit angegebenen Methode der Temperaturbestimmung leuchtender Kohlenstoffflammen⁸⁾, aus dem für die Hefner-Kerze ermittelten Temperaturwert und aus zu diesem Zwecke vorgenommenen Emissionsmessungen, das Absorptionsvermögen der Flamme zu bestimmen und gelangten dabei zu einem mit den obigen Angaben übereinstimmenden Ergebnis.

Es liegt nun nahe, das verschiedenartige Verhalten des Kohlenstoffs auf seine feine Verteilung in der Flamme zurückzuführen, d. h. anzunehmen, daß die Lichtfortpflanzung in der Flamme wesentlich durch die Beugung des Lichtes an den eingelagerten Kohlenstoffteilchen bestimmt ist m. a. W. daß die Flamme wie ein trübes Medium wirkt. Von diesem Gedanken ausgehend vergleicht bereits A. Becker⁹⁾, den von ihm gemessenen Verlauf des Absorptionsvermögens mit demjenigen, der aus der Annahme folgt, daß die Absorption von der diffusen Zerstreuung des Lichtes herrühre und diese dem Gesetz folge, das von Rayleigh für die Beugung des Lichtes an kleinsten nichtleitenden Teilchen aufgestellt worden ist. (Theorie des Himmelsblaus.) Er findet keine Uebereinstimmung, da sich die Absorption in der Flamme nach Rayleigh umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ändern müßte, während die Messungen einen Gang ergeben, der umgekehrt proportional der 1,4 Potenz der Wellenlänge ist. Der Grund für diese Unstimmigkeit ist in den für die Kohlenstoffteilchen in der Flamme nicht zutreffenden Voraussetzungen der Rayleigh'schen Theorie zu suchen. Um die Absorptionseigenschaften der Flamme erklären zu können, mußten wir

⁶⁾ F. Kurlbaum, Physik. Zeitschr. 3, 187 (1902).

⁷⁾ H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. 54, 65 (1917).

⁸⁾ H. Senftleben und E. Benedict, Physik. Zeitschr. 19, 180 (1918).

⁹⁾ A. Becker, loc. cit.

³⁾ A. Becker, Ann. d. Phys. [4] 28, 1017 (1909).

⁴⁾ R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. 7, 697 (1906).

⁵⁾ O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 3, 36 (1901).

also eine Theorie zu Grunde legen, deren Voraussetzungen mit dem hier vorliegenden Problem besser in Einklang gebracht werden konnten.

Die Lichtfortpflanzung in trüben Medien ist theoretisch unter den verschiedensten Gesichtspunkten behandelt worden, was Größenordnung, Gestalt, Lagerung und Material der eingelagerten Teilchen anlangt. Für den Fall, daß die eingebetteten Partikel kugelförmig und nicht zu dicht gelagert sind, hat G. Mie¹⁰⁾ eine allgemeine Lösung dieses Problems gegeben, indem er die Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an kleinen Kugeln beliebigen Materials, die nur durch die optischen Konstanten (Brechungsquotient und Extinktionskoeffizient) des massiven Materials charakterisiert sind, durchführte. Diese Entwicklungen Mie's haben wir unseren Untersuchungen der optischen Eigenschaften leuchtender Flammen zu Grunde gelegt und damit also kugelförmige Gestalt und nicht zu dichte Lagerung der Kohlenstoffteilchen vorausgesetzt. Für die zu diesen Rechnungen notwendigen optischen Konstanten der Kohle benutzten wir einen Mittelwert der von uns für verschiedene Wellenlängen bestimmten Werte¹¹⁾, machten also die Annahme, daß die optischen Konstanten der Kohle im sichtbaren Spektralgebiet keinen wesentlichen Gang mit der Wellenlänge zeigen¹²⁾. Auf Grund dieser Theorie ist es bei Kenntnis des Durchmessers der beugenden Teilchen möglich, die Intensität des abgelenkten Lichtes in Abhängigkeit sowohl von der Wellenlänge als auch von der Richtung zum beleuchtenden Strahl zu berechnen und ebenso seine Polarisierungseigenschaften hinsichtlich ihres absoluten Wertes und ihrer Abhängigkeit von der Richtung festzulegen; andererseits ließen sich, wie oben bereits erwähnt, alle diese Größen mit genügender Exaktheit messen, um einen Vergleich mit der Theorie zu gestatten. Im Hinblick auf diese Theorie geht aus dem gemessenen Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Richtung zunächst ohne weiteres hervor, daß der Durchmesser der beugenden Teilchen nicht klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sein kann. Um ihn genauer festzulegen, haben wir mit verschiedenen angenommenen Werten dieses Durchmessers den Verlauf der Intensität

des abgelenkten Lichtes mit der Richtung zum einfallenden Strahl nach der Mie'schen Theorie berechnet und gefunden, daß bei einem Teilchendurchmesser von 175μ die berechneten und die gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Aus diesem Werte konnte ohne Zuhilfenahme weiterer Annahmen der Prozentsatz des polarisierten Anteils des abgelenkten Lichtes sowohl nach seinem absolutem Betrage als auch nach seiner Abhängigkeit von der Richtung berechnet und die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes festgelegt werden. Ein Vergleich mit den oben erwähnten Messungen dieser Größe führte zu befriedigender Übereinstimmung, sowohl was die Lage und den absoluten Wert des Maximums der Polarisation wie auch deren Verlauf mit der Richtung anlangt. Eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung zeigte sich nur bei sehr kleinen Beugungswinkeln und beruht möglicherweise auf einer zu weitgehenden Idealisierung bezüglich der Gestalt und Lagerung der Teilchen. Auf Grund des oben festgelegten Teilchendurchmessers ließ sich nun auch der Verlauf der Intensität des abgelenkten Lichtes mit der Wellenlänge theoretisch berechnen, und es zeigte sich, daß die experimentellen und theoretischen Ergebnisse qualitativ wie quantitativ miteinander in gutem Einklang stehen.

Was nun den Verlauf des Absorptionsvermögens der Flamme mit der Wellenlänge betrifft, so läßt sich dieser ebenfalls aus der Mie'schen Theorie berechnen und bei Benutzung der oben angegebenen Konstanten der Kohlenstoffteilchen ergab sich ein stark mit der Wellenlänge variierender Gang desselben, der auch quantitativ mit dem gemessenen übereinstimmt.

Aus den Werten des Absorptionsvermögens war es möglich die letzte noch nicht festgelegte Konstante der Flamme, nämlich die Zahl der Kohlenstoffteilchen pro ccm zu bestimmen; es ergab sich ein Wert von $9,8 \cdot 10^8$. Dieser Wert gestattet eine Berechnung des Reflexionsvermögens der Flamme, das hiernach nur wenige Prozent beträgt und dessen experimentelle Bestimmung zu Werten derselben Größenordnung führte.

Mit Hilfe der oben festgelegten Werte der Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit und ihres Durchmessers war es nun weiterhin möglich, die Dichte des Kohlenstoffs in der Flamme zu berechnen, wobei wir zu einem Ergebnis gelangten, das mit einem von A. Becker auf direktem

¹⁰⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377 (1908).

¹¹⁾ H. Senftleben u. E. Benedict, loc. cit.

¹²⁾ Diese Annahme ist, wie aus unseren Messungen hervorgeht, durchaus zulässig, da die hierdurch hervorgerufenen Vernachlässigungen gänzlich innerhalb der Fehlergrenzen der Untersuchungen bleiben.

Wege durch Messung der Rußabscheidung bestimmten Werte in befriedigendem Einklang steht.

Aus den hier wiedergegebenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen geht hervor, daß das Verhalten der Flamme in der Tat dem eines kolloiden Mediums analog ist. Wie bei einem solchen sind auch die optischen Eigenschaften der Flamme durch die Beugung des

Lichtes an den fein verteilten Teilchen bedingt, eine Anschauung, durch die auch das oben erwähnte verschiedenartige Verhalten des Kohlenstoffs in der Flamme und in massivem Zustande seine Erklärung findet.

Breslau, im November 1919.

Physikalisches Institut der Universität.

Die automatisch registrierende Sedimentivorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme.

Von Sven Odén (Upsala).

(Eingegangen am 18. Juli 1919.)

I. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Methode angegeben, um die Verteilung der Teilchen in Suspensionen zu bestimmen, d. h. die Teilchenmenge — in Zahl oder Gewicht ausgedrückt — innerhalb der verschiedenen Radiengrößen der als sphärisch gedachten Teilchen einer Suspension festzustellen.

Die experimentell zu lösende Aufgabe bestand darin, die Sedimentationsgeschwindigkeit durch kontinuierliches Wägen der auf eine hineingehängte, dünne Platte niederfallenden Teilchen zu messen, somit das zu verschiedenen Zeiten gebildete Sediment in seiner Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen.

Aus der auf diese Weise experimentell ermittelten, als „Fallkurve“ oder vielleicht zweckmäßiger „Akkumulationskurve“ bezeichneten Funktion, $P(t)$, gelang es durch recht einfache mathematische Transformationen die „Verteilungskurve“ (dem Gewicht nach) oder die „Häufigkeitskurve“ (der Teilchenzahl nach) zu erhalten.

Die Nachteile dieser ersten Anordnung lagen teils in der umständlichen und beschwerlichen Handhabung des Apparats sowie hier und da kleineren Mängeln, teils darin, daß die Zeitbestimmungen durch direkte Beobachtung erfolgten und man somit genötigt war, lange Zeiten hindurch zu warten, bis beim Kontaktschluß ein Aufleuchten der Glühbirne stattfand. Dank reichlicher Unterstützung seitens der Kgl. Regierung war es mir in den letzten Jahren möglich, diesen Mängeln durch systematische Verbesserungen abzuheben, sowie die ganze Anordnung automatisch einzurichten.

Die Fehler in der Ermittlung der Akkumulationskurve sind dadurch bedeutend ver-

mindert und die ganze Arbeitsweise ist exakter geworden.

Die Verwendung des Apparats geschah anfänglich auf dem Gebiete der mechanischen Bodenanalyse und geologischen Bodenkunde. Interessenten hierfür verweise ich auf meine diesbezüglichen Publikationen²⁾.

Durch die Arbeiten des letzten Jahres habe ich aber die Zweckmäßigkeit der Anordnung für das Studium verschiedener chemischer und kolloidchemischer Probleme eingesehen, und zwar nicht nur zur Ermittlung von Verteilungskurven, sondern indirekt zum Studium der Bildung und Struktur der Niederschläge, der elektrischen Kolloidsynthese, des Koagulationsmechanismus, der Stabilitätsbedingungen sowie zur allgemeinen Messung der Geschwindigkeitsreaktionen gewisser chemischer Systeme.

Aus dem ziemlich umfangreichen Versuchsmaterial soll hier als vorläufige Mitteilung ein Auszug gegeben werden. Es ist nämlich noch ein Nachteil dabei vorhanden, indem die Bearbeitung des experimentellen Materiales in mathematisch-exakter Weise mit einer ziemlich mühevollen Arbeit verbunden ist. Ich sehe mich daher genötigt, vorläufig durch Ueberschlagsrechnungen sowie graphische Lösungen einige Resultate vorzulegen, muß aber das Beobachtungsmaterial und die exaktere mathematische Bearbeitung sowie etwaige Korrekturen für spätere Publikationen reservieren.

Bezüglich der mathematischen Behandlung verweise ich auf meine frühere Abhandlung in dieser Zeitschrift, wenngleich es bisweilen zum besseren Verständnis im folgenden notwendig erscheint, auf das dort Mitgeteilte zurückzugreifen.

²⁾ „Studien über Tone I—V“ in Bull. of the geological institution (Upsala 1917—1919); Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 36, 219 (1917); Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257 (1915), 9, 301 (1919).

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 18, 33—48 (1916).

II. Die automatisch registrierbare Messung der Akkumulationsgeschwindigkeit.

Um die Akkumulation zu registrieren, d. h. P als Funktion von t zu ermitteln, wurde folgender Apparat konstruiert, wobei der leitende Gedanke war, daß man statt eines festen Bodens des Gefäßes, worin die Teilchen sedimentieren, eine bewegliche, dicht über dem wirklichen Boden aufgehängte Platte benutzen

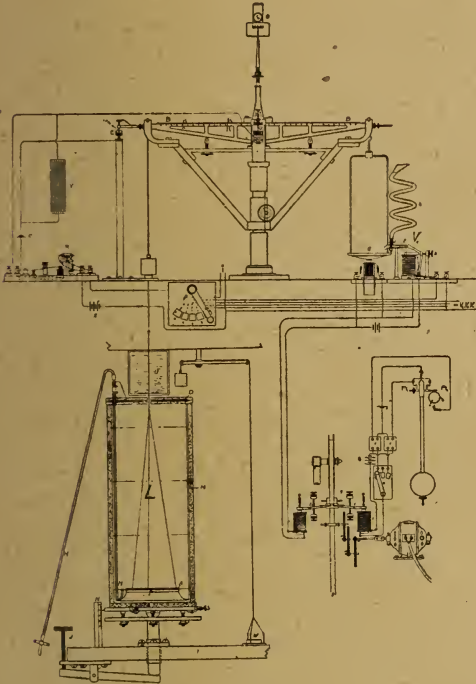


Fig. 1 Schematische Darstellung der automatisch registrierenden Sedimentiervorrichtung

Zeichenerklärungen:

A = Fallplatte	b = Spiralrohr
B = Waagebalken	c = Trichterschlauch
C = Trockenelement	d = Ansatzrohr \perp Spiralrohr
D = Bleideckel	e = Vertiefung des Ansatzrohres
E = Wägekontakt	f = Einfüllrohr des Trichters
F = Sockelboden	i_1, i_2 = Reiter
G = Wagschale für die Kugeln	k = Einstellschrauben d. Speise-
H = Heber	vorrichtung
I = Platinspitze	l = Hebel der Kontaktregistrier-
J = große Heberschraube	ung
K = Federklemme z. Trichter	m = Elektromagnet der Speise-
L = Fallzylinder	vorrichtung
M = Schutzmantel	n = Elektromagnet der Kontakt-
N = Skala	registrierung
O = Glühlampe	p = Stempel der Speisevorrichtg.
Pt ₁ Pt ₂ = Uhrkontakte	q = Farbrädchen
Q = Quecksilbergefäß an der	r = Uhrrelais
Schneide	s = Vertikalschrauben
R = Hauptrelais	t = Elektromagnet der Uhr
S = Horizontalschrauben	u = Akkumulatorbatterie der
T = Trichter zur Einfüllung	Zeitregistrierung
U = Spiegel	v = Minutenkontakt
V ₁ V ₂ V ₃ V ₄ = Speisevorrichtgn.	w = Auswechslung
W = Libelle	x = Trockenelement der Uhr
X = Akkumulator der Wage	y = Papierstreifen
Y = Kapazität	

α = Stromwechsler der Uhrregistrierung
 β = Kugelwechsler

kann, auf die man die Teilchen fallen läßt. Es ist hierbei nicht notwendig, daß die Platte gleich groß wie der wirkliche Boden ist, sondern man kann einfach die Platte als den Boden eines Flüssigkeitszylinders betrachten, dessen Höhe h gleich dem Abstand von der Platte bis zur Oberfläche der Flüssigkeit ist, und dessen Bodenarea die Platte ist. Wird diese an einem Wagebalken aufgehängt, so kann man von Zeit zu Zeit das Gewicht ermitteln. Zum Gelingen der Versuche ist es aber notwendig,

1. daß die Platte dem wirklichen Gefäßboden so nahe wie möglich liegt, damit kein großer, in bezug auf Teilchen „leerer“ Raum unter der Platte entsteht;

2. daß die Platte sich in annähernd konstantem Abstand von der Oberfläche befindet;

3. daß sich zwischen der Platte, der Wand und dem wirklichen Boden des Gefäßes kein Sediment ansammelt und die freie schwebende Lage der Platte beeinträchtigt;

4. daß die Konvektionsströmungen innerhalb der Flüssigkeit des Fallzylinders möglichst vermieden werden.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestanden darin, den obigen Erfordernissen zu genügen und dennoch eine genaue Ermittlung des Gewichtes der Platte und der darauf niedergefallenen Teilchen zu ermöglichen. Dabei ist es ja nicht notwendig, das absolute Gewicht, in Luft gewogen, zu kennen, sondern es genügt ja, alle Gewichte im Wasser zu wiegen und auf die Totalmenge sämtlicher beim beendeten Versuch niedergefallenen Teilchen zu beziehen.

Der Apparat besteht aus folgenden drei Hauptteilen (vgl. Fig. 1 und 2):

Fallzylinder (Fig. 4),

Wage (Fig. 5) und

Registrierapparat (Fig. 6).

Der Fallzylinder besteht aus einem 35 cm hohen Glaszylinder L von 138 mm innerer Weite. Da der Boden des Glaszylinders nicht ganz plan war, wurde ein Boden F aus stark vergoldetem Messing eingekittet. Dieser füllt nicht die ganze Bodenarea des Zylinders aus, sondern ist von sockelartigem Bau und läßt nahe der Glaswand ringsherum eine kreisförmige Vertiefung frei. Dies geschieht, damit die niedergefallenen Teilchen, wenn man mit größeren Sedimentmengen, wie beim Untersuchen von Niederschlägen, arbeitet, sich nicht zwischen der freischwebenden Fallplatte A und der Wand zusammenpacken und die Bewegungen der Platte hindern. Alle nicht auf die Platte fallenden Teilchen legen sich jetzt in den kleinen kreis-

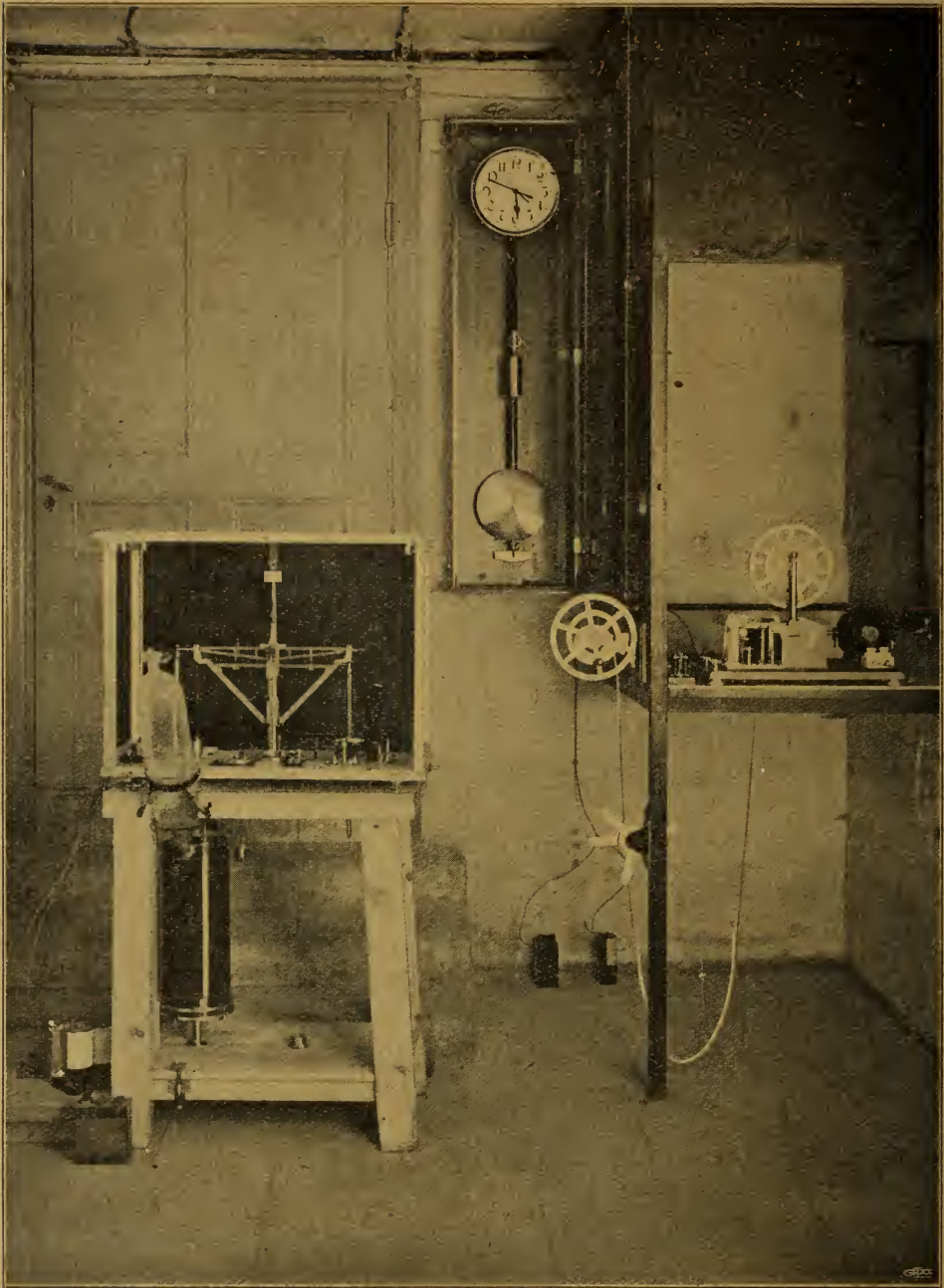


Fig. 2 Gesamtansicht der Versuchsanordnung

förmigen Raum rings um den Sockel. Der Durchmesser der kreisförmigen Area des Sockels ist 98,6 mm und der der darüber schwebenden Platte 100 mm, letztere somit ein klein wenig größer, damit, wenn die Einstellung nicht völlig zentriert ist, sich dennoch keine Teilchen auf dem Sockel anhäufen, und die Bewegungen der Platte hindern.

Die Fallplatte A wurde aus Neusilber von 0,38 mm Dicke ausgehämmt und stark vergoldet. Um bei dieser Dünne noch die Form beizubehalten, war es notwendig, ringsherum einen etwa 0,5 mm hohen Falz anzubringen und der Platte eine nach oben etwas konkave Form zu geben. Die Platte wurde an drei biegsamen dünnen Goldfäden in der aus Fig. 1

ersichtlichen Weise am Wagebalken aufgehängt. — Der Grund, weshalb die Platte so dünn wie möglich zu nehmen ist, ist der, daß die Veränderung des spezifischen Gewichts der Suspension bei fortschreitender Sedimentation und somit der variierende Auftrieb auf die Platte so klein wie möglich bleiben soll (vgl. unten).

Zwar wurden alle Versuche in einem „Zimmer für Arbeiten bei konstanter Temperatur“ ausgeführt, aber um den Fallzylinder noch vor kleinen Temperaturschwankungen zu schützen, wurde derselbe mit einem zentimeterdicken Schutzmantel aus Filz M umgeben und mit einem gleichfalls filzbekleideten Bleideckel D bedeckt. Dieser Deckel ist mit kleinen Ausbohrungen für die Aufhängefäden und einem Heber aus Glas, H, versehen. Der letztere dient dazu, nach Beendigung des Versuchs die Flüssigkeit mit den kleinsten, noch nicht sedimentierten Teilchen zu entfernen. Das Ende des Heberrohres ist nach oben umgebogen, so daß sich das Knie in der rinnenförmigen Vertiefung zwischen Sockel und Gefäßwand befindet. Beim Einsetzen des Hebers wird das Rohr so tief eingetaucht, daß sich das Knie auf den Boden der Vertiefung stützt. Die nach oben gehende Oeffnung des Heberrohres befindet sich dann in gleichem Niveau mit der Platte, und die Flüssigkeit kann bis dahin entleert werden.

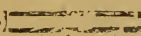
Ueber den Einfluß von kleinen Temperaturschwankungen auf die Störungen bei der Sedimentation sei noch folgendes erwähnt:

Zu Untersuchungen hierüber eignen sich gewöhnliche Suspensionen nicht so gut, weil diese ja fast immer ungleichkörnig sind. Mit Wasserstoffsuperoxyd herausreduzierte kolloide Goldsuspensionen sind nach den Untersuchungen A. Westgren's³⁾ dagegen sehr gleichkörnig und ein für derartige Untersuchungen sehr geeignetes Material. Ist bei der Sedimentation die Temperatur völlig konstant, so sinkt der gefärbte Rand der kleinen Goldteilchen völlig eben und gleichmäßig. Dies trifft auch zu, wenn sich die Temperatur des Sedimentiergefäßes langsam, aber gleichförmig um ein bis zwei Zehntelgrad pro Tag ändert.

War aber die Temperaturvariation größer, so traten Konvektionsströmungen auf. Von Interesse ist es, daß, wenn die Temperatur nicht gleichmäßig, sondern von der einen Seite her langsam verändert wird, und man keinen Schutz-

mantel benutzt, die Sedimentierebenen nicht horizontal, sondern schief oder völlig schief begrenzt verlaufen. [vgl. Fig. 3, I und II]⁴⁾.



Fig. 3) 
Sedimentation bei Temperaturkonstanz (I)
und bei Störung (II).

Diese Versuche sind deshalb von Interesse, weil sie zeigen, daß bei Verwendung eines Isolationsmantels, welcher alle plötzlichen Temperaturveränderungen ausschließt, man auch bei nicht völlig konstanter Temperatur des Zimmers ein Mißlingen des Versuches durch Konvektionsströmungen nicht zu befürchten braucht. Größere Temperaturschwankungen als 0,2 Grad pro Tag sind indessen unbequem.

Der Fallzylinder ist in Fig. 4 besonders abgebildet. Zur Einstellung desselben in horizontaler und vertikaler Lage dienen die Schrauben S_1 , S_2 , S_3 und s_1 , s_2 , s_3 , welche an der Messingplatte, worauf der Fallzylinder ruht, befestigt sind.

Ferner kann man durch Schraube J die Messingplatte mit dem ganzen Fallzylinder in vertikaler Richtung bewegen und dadurch den Abstand der Fallplatte A vom Bodensockel F genau regulieren.

Da es, wenn der Wärmeisolationsmantel übergezogen ist, schwer ist, die gegenseitige Lage zu beurteilen, dient ein Zeiger, welcher sich in

⁴⁾ Auf der Photographie läßt sich dies nur schwer reproduzieren, weil die beim Exponieren notwendige Belichtung Konvektionsströmungen verursacht und die Schichtenbildung stört.

³⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 193 (1916).

konstanter Höhe zum Sockelplan befindet, und eine Skala N dazu, die jeweilige Lage des Bodensockels abzulesen.

der Fallplatte und des Bodensockels in horizontaler Richtung beurteilen kann.

Eine Libelle W, welche über einem kleinen Block mit einem Gegengewicht in Verbindung steht und in den Zylinder hinuntergelassen werden kann, erlaubt die Einstellung bequem zu kontrollieren, da das Bild der Libelle im Spiegel sichtbar ist⁵⁾.

Die automatische Wägevörrichtung besteht aus einer gewöhnlichen zweiarmigen Wage mit Arretierung, an deren einem Arm, B_1 , die Fallplatte und an dem anderen, B_2 , eine gewöhnliche konkave Wagschale aus Neusilber, G, aufgehängt ist.

Der Wagebalken, dessen Stahl-schneide nach Auslösung der Arretierung auf einer Achatplatte ruht, trägt an der Bewegungsachse eine kleine Stahlnadel, deren Spitze in das von der Wage isolierte Quecksilbergefaß Q taucht. Da der Wagebalken bei Gleichgewicht nur mit der isolierenden Achatplatte und vermittelt der Nadel mit dem Quecksilbergefaß in Berührung steht, kann man ihn als Teil eines offenen Stromkreises CRQBE (vgl. Fig. 1), betrachten. Dieser Kreis wird beim Ueberschreiten der Gleichgewichtslage bei E geschlossen. Denn eine feine Platinspitze I ist auf dem Wagebalken eingesetzt und kann den Quecksilbermeniskus des kleinen eisernen Gefäßes E berühren, wodurch der Strom geschlossen wird. In diesen Stromkreis ist ein Trokenelement C, sowie das Relais R eingeschaltet. Ferner ist, um die Funkenbildung beim Kontaktschluß soweit wie möglich herabzusetzen, eine Kapazität Y parallel mit dem Kontakt E geschaltet. Beim Kontaktschluß bei E schließt nun der Elektromagnet des Relais einen sekundären Stromkreis, XOVm n, worin teils eine Akkumulatorbatterie X, teils eine kleine Glühlampe O und teils die Speisevorrichtung V eingeschaltet ist, welche die Abladung eines kleinen Gewichtes g auf die Wagschale G bewirkt.

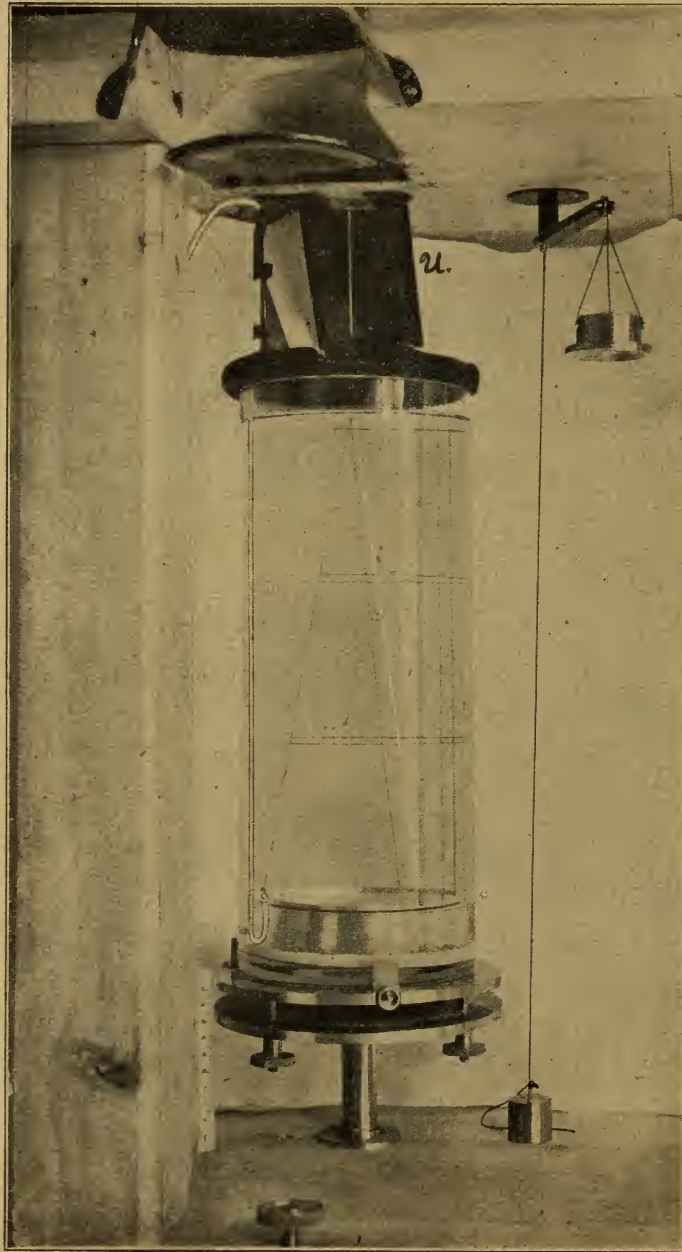


Fig. 4 Der Fallzylinder.

Es ist ferner ein Spiegel U (vgl. Fig. 4) in Verbindung mit einer in der Figur nicht sichtbaren Glühlampe angebracht, um das Innere des Fallzylinders beim Einstellen zu erhellen, damit der Experimentator die gegenseitige Lage

geschieden ist, welche die Abladung eines kleinen Gewichtes g auf die Wagschale G bewirkt.

⁵⁾ Wegen Einzelheiten über Einstellen und Füllen des Zylinders siehe meine ausführlichere Publikation in Bull. of the geol. inst. Upsala 16, 15—64 (1918).

Die letztere besteht aus einem Spiralrohr aus Messing, b, in dem sich die aus kleinen Stahlkugeln bestehenden Gewichte befinden. Rechtwinklig zum unteren Teil dieses Spiralrohrs läuft ein zweites Rohr d, in welchem sich ein kleiner Stempel p bewegt. Durch eine Feder liegt dieser gewöhnlich rechts im Rohr, beim Stromschluß des Akkumulatorkreises wird er aber vom Elektromagnet m derart attrahiert, daß er der Kugel einen Stoß gibt,

Zur Justierung der Speisevorrichtung dient die Schraube k.

Als Gewichte wurden kleine Stahlkugeln, wie sie zu sog. Kugellagern Verwendung finden, benutzt. Diese haben schon von vornherein ein sehr gleichmäßiges Gewicht. Aus einigen tausend solcher Kugeln gelang es, von jeder Sorte 100 von gleichem Gewicht auszusuchen, und durch Wägen von je drei und drei auf Geräte wohl zusammengesuchten Kugeln konnte

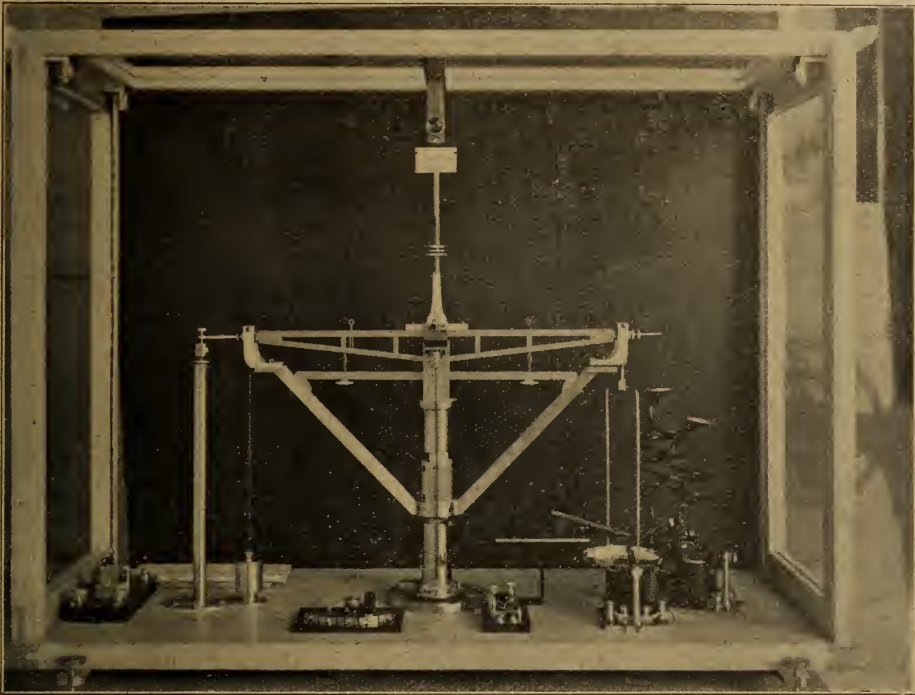


Fig. 5 Die Wägevorrückung.

wodurch diese aus dem Ansatzrohr herausgeschleudert wird und auf die Wagschale G fällt. Um ein Abprallen zu verhüten, ist diese mit Sämschleder überzogen. Gleichzeitig wird der Stempel vor die Oeffnung des Spiralrohrs geschoben und verhindert dadurch, daß weitere Kugeln in das Ansatzrohr d gelangen. Durch Unterbrechung des Stromkreises wird die Wirkung des Elektromagneten aufgehoben, die Feder schnellt den Stempel in die Primärlage zurück, und eine zweite Kugel fällt ins Ansatzrohr hinab. Um zu verhindern, daß zwei Kugeln in das Ansatzrohr kommen, hat der Boden desselben bei e eine leichte Vertiefung, welche die Lage der ersten Kugel fixiert, und diese verhindert durch ihr Volumen das Niederfallen einer zweiten Kugel.

ich mich überzeugen, daß die Abweichungen für jede Kugel äußerst gering und kleiner als 0,1 mg waren.

Folgende vier Gewichte wurden benutzt: a) 0,4366 g, b) 0,1276 g, c) 0,0544 g, d) 0,0153 g.

Für die drei ersten wurden automatische Speisevorrichtungen ganz ähnlicher Art wie die beschriebene benutzt, für die kleinsten Kugeln zeigte es sich vorteilhaft, das Spiralrohr mit einer Rinne von verstellbarer Neigung zu vertauschen, weil sonst leicht Verstopfungen eintraten.

Um die Bewegungen möglichst gering zu halten, wurde die Arretierung so hoch geschoben, daß das Ende des Wagebalkens von der einen Gleichgewichtslage bis zur anderen sich nur ein bis zwei Millimeter bewegt. Diese Amplitude

konnte übrigens variiert werden. Schließlich dienen die zwei Reiter i_1 und i_2 dazu, die Gleichgewichtslage herzustellen.

Bei der Sedimentation von Teilchen auf die Fallplatte spielt sich nun folgender Vorgang ab.

Nehmen wir an, daß bei der Auslösung der Arretierung im Zeitmoment Null Gleichgewicht herrscht; die Platte schwebt dann dicht über dem Sockel, die Wage ist im Gleichgewicht und der Wagebalken ist elektrisch isoliert.

so können wir den Kontaktschluß bei E und das Aufleuchten der Lampe mit dem Gleichgewicht identifizieren. Solange die Kugeln schwerer sind als das Sediment auf der Platte, liegt die Wage nach rechts und der Kontakt E ist offen; wenn Gleichgewicht zwischen Sediment und Kugeln herrscht (oder streng genommen ein kleines Uebergewicht vorhanden ist), wird der Kontakt geschlossen und die Lampe leuchtet auf. Durch Bestimmung dieser Zeiten t_1 , t_2 usw.

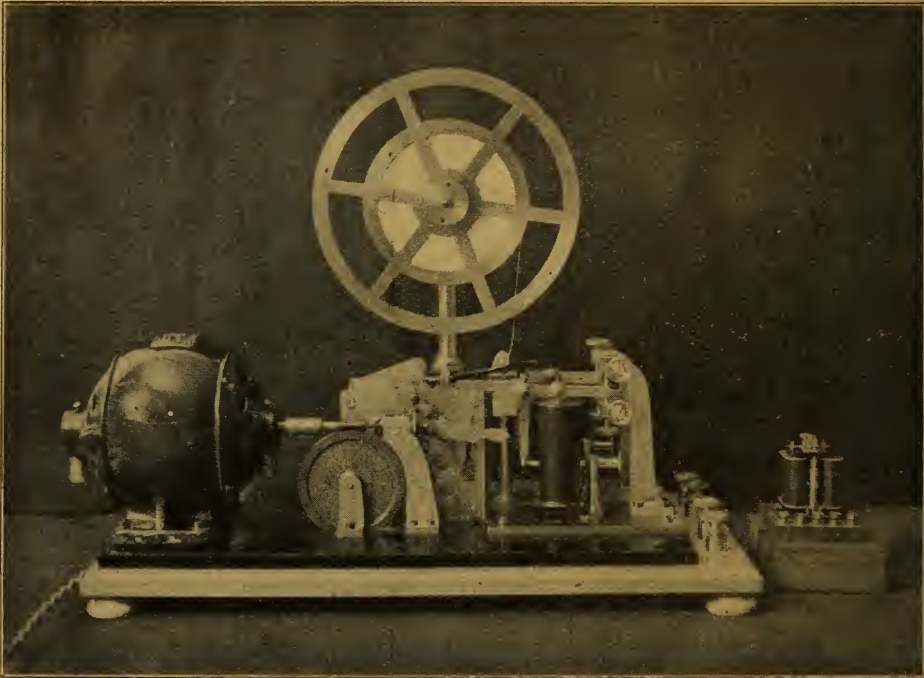


Fig. 6 Der Registrierapparat.

Sedimentieren aber Teilchen auf die Platte, so wird das Gleichgewicht gestört und die Platte beginnt zu sinken. Gleichzeitig wird aber der Kontakt bei E geschlossen, die Glühlampe O leuchtet auf, das Relais R und der Sekundärstrom wird geschlossen, und die automatische Speisevorrichtung wirft ein kleines Gewichtsstück auf die Wagschale G ab, wodurch die Wage nach der anderen Seite ausschlägt und der Kontakt bei E unterbrochen wird. Nach einer gewissen Zeit, t , hat sich wieder so viel Sediment, P, auf der Fallplatte angesammelt, daß die Wage nach links ausschlägt, der Kontakt E wird aufs neue geschlossen, ein zweites Gewichtsstück wird automatisch abgeladen usw.

Wenn nun die Arretierung so angebracht ist, daß die beiden Lagen rechts und links sehr nahe aneinander und an der Nullage liegen,

hat man eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Akkumulation messend zu verfolgen. Infolge der großen Dämpfung des Systems durch die in Wasser niedergesenkte Platte läuft man keine Gefahr, daß die Wage irgendwelche merklichen Schwingungen ausführt, wodurch ein doppelter Kontaktschluß zustande käme.

Ist die Flüssigkeit durch Zusätze sehr viskös, kann es von Vorteil sein, das Ueberschlagen nach rechts zu beschleunigen. Hierzu dient der kleine Elektromagnet dicht unter der Wagschale, welcher parallel zum Registriermagnet eingeschaltet ist.

* * *

Zur Fixierung der Zeitmomente, wo zwischen Sediment und einer gewissen Anzahl von Kugel-

gewichten Gleichgewicht herrscht, dient die in Fig. 1 links unten sowie Fig. 6 abgebildete Registriervorrichtung. Mit dem Elektromagneten m des Sekundärkreises $X O V m n$ ist nämlich ein zweiter Elektromagnet n verbunden, welcher beim Stromschluß einen Hebel l attrahiert, an dessen anderem Ende sich ein kleines Farbrädchen q befindet, welches auf einem beweglichen Papierstreifen y einen Punkt zeichnet. Dieser Papierstreifen („Telegraphen-Rollenpapier“) wird von einem Elektromotor mit verschiedenen Auswechslungen w vermittelt zweier sich bewegenden Walzen an dem Farbrädchen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit vorbeigeschoben. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Farbpunkten bedeutet daher die Zeit zwischen zwei Kontaktschließungen. Um diese in Sekunden oder Minuten bequem ablesen zu können, und um Ungleichmäßigkeiten im Gang des Elektromotors zu eliminieren, werden von einem dritten Elektromagneten O mit gleichartig eingerichtetem Hebel und Farbrädchen die Sekunden oder Minuten eines Chronographen ebenfalls auf dem sich bewegenden Papierstreifen aufgezeichnet.

Dies geschieht folgendermaßen: An dem Sekundenpendel befinden sich zwei Platinkontakte, Pt_1 und Pt_2 , in der auf Fig. 1 angedeuteten Weise, so daß jedesmal, wenn der Pendel ausschlägt, ein Stromkreis $Pt r x$ geschlossen und sofort wieder unterbrochen wird. r ist hier ein sehr empfindliches Relais, x ein Trockenelement. Das Relais schließt einen sekundären Stromkreis $r u t$ mit einem Akkumulator u , welcher auf den Elektromagneten t einwirkt, wobei ein Sekundenpunkt auf den Papierstreifen gezeichnet wird.

Jedesmal, wenn der Sekundenzeiger die Zwölflage passiert, wird ein dritter Kontakt v geschlossen und vermittelt der in der Figur angegebenen Kuppelung dasselbe Relais r bewegt und ein Farbpunkt auf den Papierstreifen gezeichnet. Durch die Lage der Kontaktpunkte von seiten der automatischen Speisevorrichtung rechts auf dem Streifen im Verhältnis zu den Sekunden- oder Minutenpunkten links auf demselben kann man die Zeiten für jeden Gleichgewichtskontakt der Wage bequem feststellen. Um bei längeren Registrierungen keine allzu langen Papierstreifen zu bekommen, kann man vermittelt der Auswechslung w die Geschwindigkeit, mit der der Papierstreifen bewegt wird, auf $1/60$ herabsetzen.

Der Stromwechsler a dient dazu, die Sekunden- oder Minutenkontaktregistrierung einzuschalten,

die Stromwechsler β_{1-4} , die verschiedenen Kugeln ($a-d$) zu benutzen, je nachdem Suspensionen mit gröberen oder feineren Teilchen untersucht werden sollen oder man sich am Anfang oder Ende einer Messung befindet.

* * *

Es erübrigt noch, über die Einfüllung der Suspension sowie über die Einstellung der Apparate einige Angaben zu machen.

Es ist natürlich von Wichtigkeit, teils, daß die Einfüllung so schnell wie möglich vor sich geht, teils, daß die Flüssigkeit, sobald sie einmal hineingegossen ist, zur Ruhe kommt. Dieser letztere Punkt ist die größte Fehlerquelle und verursacht, daß, besonders wenn es sich um größer koagulierende Aggregate handelt, wo es gilt, die Registriervorrichtung so schnell wie möglich in Gang zu setzen, die einzelnen Versuche kleine Abweichungen zeigen. Das Einhalten von bestimmten Versuchsbedingungen ist daher zweckmäßig, und ich habe nach Versuchen in verschiedener Richtung folgende Anordnung als die beste gefunden (vgl. Fig. 7).

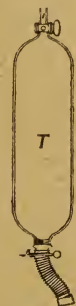


Fig. 7 Der Einfülltrichter.

Die Suspension wird in einen großen, 3,5 l fassenden sog. Separiertrichter T gebracht, in dessen Oeffnung ein dicker Gummischlauch von $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser befestigt ist (Fig. 7). Um zu verhindern, daß der Gummischlauch geknickt wird, ist derselbe mit einer Metallspirale c umwickelt. Der ganze Trichter mit dem Schlauch wird in eine bestimmte Stellung gebracht, so daß derselbe im Verhältnis zum Fallzylinder stets die richtige Lage einnimmt (vgl. Fig. 2). Durch die Federklemme K wird zuerst der Schlauch geschlossen, dann die aus der Schüttelmaschine entnommene Suspension durch das Einfüllrohr f eingegossen, wonach der Hahn geschlossen wird. Man schüttelt jetzt die Flüssigkeit nochmals kräftig durch, befestigt den Trichter so, daß der Schlauch in den Fallzylinder mündet, öffnet die Klemme K und gleichzeitig den Hahn, wodurch der Luftdruck im Innern

des Trichters während der Entleerung ausgeglichen wird und gleich dem äußeren Luftdruck bleibt. Die Flüssigkeit strömt jetzt sehr schnell und ohne Wirbelbewegungen in den Fallzylinder hinein. Die erforderliche Zeit für 3 Liter Suspension beträgt etwa 15 Sekunden. Man bewahrt zweckmäßig die Suspension vor jedem Versuch einige Stunden in dem Zimmer auf, damit sie die Temperatur desselben annimmt.

Bei der Ausführung einer Registrierung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen.

Vermittelst der Schraube J wird der Fallzylinder erst soweit in die Höhe gebracht, daß die Fallplatte sich 1 mm über dem Bodensockel befindet. Man beleuchtet den Zylinder im Innern und kann durch die Schrauben S_1 , S_2 , S_3 den Zylinder zentrieren, so daß der Sockel im Spiegel von der Fallplatte völlig bedeckt erscheint.

Man schraubt nun den Zylinder weiter in die Höhe, bis die Platte auf dem Sockel ruht, und führt die Libelle vorsichtig ein, so daß diese auf die Fallplatte (welche ja jetzt plan auf dem Sockel ruht) zu liegen kommt. Durch die Schrauben s_1 , s_2 , s_3 stellt man nun den Zylinder so ein, daß der Sockel horizontal liegt, senkt dann den Zylinder vorsichtig, so daß die Platte frei schwebt, und überzeugt sich davon, daß nunmehr fortwährend die Libelle eben liegt, da ja sonst die Platte auf irgendeine Weise in eine schiefe Lage gekommen ist. Nachdem diese Einstellungen gemacht sind, nimmt man die Libelle weg und füllt ein kleines vorher abgemessenes Volumen Wasser hinein, das so bemessen ist, daß die Platte eben genäßt wird. Durch vorsichtiges Bewegen der Platte kann man etwa zwischen Sockel und Platte haftende Luftblasen entfernen⁶⁾.

Man überzeugt sich durch Auflegen eines bekannten Tarastücks, daß das Gewicht richtig ist und Luftblasen keinen Auftrieb verursachen.

Hierauf wird der Zylinder wiederum höher geschraubt, damit die Platte während der Einfüllung der Suspension auf dem Sockel ruht und keine Teilchen auf den Sockel fallen oder die Platte durch die Heftigkeit des Einfüllens in Unordnung gebracht wird.

Man legt dann mit einer Pinzette das erste Gewichtstück auf die Wagschale G der vorher für die zu erwartende Flüssigkeitshöhe auf Gleichgewicht eingestellten Wage.

Der Apparat ist jetzt zur Einfüllung der Flüssigkeit in Ordnung. Nun setzt man erst

den Elektromotor in Gang, damit sich der Papierstreifen bewegt, jedoch anfangs ohne die Zeitregistrierung einzuschalten, und läßt in eben beschriebener Weise die Suspension niederströmen. Sobald dies beendet ist, schaltet man durch den Stromwechsler α die Zeitregistrierung ein, wodurch der erste Sekundenstrich auf den Papierstreifen gezeichnet wird (Zeit Null). Hierauf entfernt man den Einfülltrichter, senkt den Zylinder bis zu demjenigen Strich der Skala, welcher bei der Auslösung der Wagearretierung 1 mm Abstand zwischen Sockelplan und Fallplatte angibt, und löst vorsichtig die Arretierung aus. Diese sämtlichen Operationen lassen sich nach einiger Uebung in 20—30 Sekunden ausführen.

Falls sich während dieser Zeit soviel Teilchen auf der Platte angesammelt haben, als dem ersten Gewichtstück entspricht, erhält man sofort Kontakt bei E, und ein zweites Gewichtstück wird auf die Wagschale G abgeworfen. Während der ersten und oft zweiten Minute jedes Versuchs ist die Flüssigkeit noch in Bewegung, und man kann im allgemeinen den ersten zwei Registrierpunkten wenig Wert beimessen. Während dieser Zeit ist es daher zweckmäßig, die Registriervorrichtung von der Wage her nicht einzuschalten, sondern einfach diejenige Anzahl von Kugeln, welche beim Einschalten derselben — nach 2—3 Minuten — auf der Wagschale G liegen, für die spätere Berechnung zu notieren.

Der Apparat besorgt nun alles von selbst. Man hat nur, wenn die Zeiten zwischen jeder Kugel länger werden, zur Einschaltung der Speisevorrichtung mit kleineren Kugeln zu schreiten, sowie eventuell die Geschwindigkeit des Papierstreifens herabzusetzen und die Sekundenregistrierung mit Minutenregistrierung zu vertauschen. Die Zeit, in der diese Veränderungen vorgenommen werden, sowie die Temperatur außerhalb des Fallzylinders werden notiert, um bei der Berechnung berücksichtigt zu werden.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, Registrierungen bis zu 150 Stunden ohne Störungen durchzuführen, aber es ist selbstverständlich notwendig, daß Kontakte, Farbrädchen, Akkumulatoren usw. vor jedem Versuche stets genau untersucht werden, wenn alles gut fungieren soll.

Zur Erleichterung der Arbeiten hat man zweckmäßig im voraus Meßkolben verfertigt, welche den verschiedenen Flüssigkeitshöhen entsprechen und sich die Taragewichte verschafft, welche eben bei diesen Flüssigkeitshöhen dem Gleichgewicht der Wage entsprechen.

Mit der Registrierung fährt man zweckmäßig solange fort, bis 2—3 d-Kugeln pro Tag ab-

⁶⁾ Wenn dies schwierig ist, wäscht man die Unterseite der Platte im voraus mit Alkohol ab und senkt die noch nasse Platte in das Wasser hinein.

geladen werden. Länger als 150 Stunden fortzufahren, lohnt sich im allgemeinen nicht, weil die Teilchen, welche jetzt sedimentieren, so außerordentlich langsam fallen, daß man durch weitere 100 Stunden auf der Verteilungskurve sehr wenig weiter nach links kommt.

Man entleert nach beendigem Versuch die Flüssigkeit vermittelst des Hebers H bis zum Niveau der Platte und bestimmt eventuell im Ultramikroskop nach der Zsigmondy-Siedentopf'schen Methode durch Auszählen der Teilchenzahl in einem bekannten Volumen die Zahl der Teilchen, woraus sich der mittlere Äquivalentradius annähernd berechnen läßt.

Durch die eben geschilderte Anordnung wird es möglich, die Menge der auf die Fallplatte sedimentierenden Teilchen als eine Funktion der Zeit zu ermitteln. Wenn keine störende gegenseitige Beeinflussung der Sedimentation der Teilchen aufeinander eintritt, muß ja die Akkumulationsgeschwindigkeit, $\frac{dP}{dt}$, umgekehrt proportional der Fallhöhe und direkt proportional der Konzentration sein. Daß diese Schlußfolgerungen sich auch experimentell bestätigen, habe ich in früheren Abhandlungen⁷⁾ feststellen können.

Werden daher bei verschiedenen Fallhöhen $\frac{dP}{dt}$ auf eine Normalhöhe von 10 cm umgerechnet und ferner die dP -Werte in prozentischen Bruchteilen der gesamten niederfallenden Teilchenmenge P_∞ angegeben, so erhält man eine für jede Suspension charakteristische Fallkurve.

Diese relative Unabhängigkeit von der Fallhöhe gilt aber nicht, wenn die Teilchen während der Sedimentation aggregieren. Wie sich die Verhältnisse dann gestalten, soll unten (Abschnitt IV und V) dargelegt werden.

Die Grenzen, innerhalb welcher die Methode erlaubt, Teilchengrößen und Verteilung zu ermitteln, werden natürlich einerseits durch das Diffusionsbestreben der kleinsten Körner, welches der Schwerkraft entgegenwirkt, andererseits durch das allzuschnelle Sinken der größeren Körner gesetzt. Man kann letzterem dadurch teilweise abhelfen, daß die innere Reibung des Dispersionsmittels durch Zusätze von z. B. Gelatine oder Glycerin erhöht wird.

⁷⁾ Bull. geol. inst. Upsala 16, 15—63 (1918). Vgl. auch die früheren Untersuchungen von Th. Schlöesing père, Compt. rend. 136, 1608, 137, 369 (1904), sowie spätere von G. Wiegner, Landwirtsch. Versuchsst. 91, 41—79 (1918) und U. Pratolongo, Stazioni sperim. agrar. italiani 50, 117 (1917).

Praktisch genommen, kann man ohne allzu große Schwierigkeiten oder Zeitaufwand Teilchen innerhalb des Äquivalentradiengebiets $0,1\mu$ — 30μ registrieren, wenngleich, um die untere Grenze zu erreichen, eine kleine Fallhöhe, recht konzentrierte Suspension und etwa wochenlange Registrierzeit bei nicht allzu kleiner spezifischer Gewichts-differenz ($\sigma - \sigma_1$) erforderlich ist.

III. Mittlerer und wirklicher Teilchenradius.

Daß disperse Systeme durch Angabe ihres nach der Zsigmondy-Siedentopf'schen Methode ermittelten „mittleren Teilchendurchmessers“ oft sehr ungenügend charakterisiert sind und bei fast demselben mittleren Dispersitätsgrad sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen können, habe ich schon vor acht Jahren dargelegt⁸⁾.

Die nachfolgenden Ausführungen bieten daher eigentlich nichts Neues, sind aber geeignet, mit ein wenig größerer Schärfe die Verschiedenheiten eines dispersen Systemes, je nachdem man die disperse Phase vom Standpunkt des Gewichts oder der Teilchenzahl aus betrachtet, darzulegen.

Zur Untersuchung gelangte eine Suspension von Bromsilber, welche durch Gelatine geschützt war. Es wurde soviel Wasser genommen, daß die Konzentration 0,182 g AgBr pro Liter betrug, wobei der Einfluß der Gelatine auf die innere Reibung 1,67 : 1 war. Die nach der Sedimentationsregistrierung zur Berechnung der Verteilung, sowohl nach Gewicht $F(r)$, als nach Teilchenzahl $N(r)$, erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt⁹⁾.

Graphisch stellt die ausgezogene Kurve in der Fig. 8 die Verteilungskurve nach Gewicht dar, sowie zur Ergänzung die Fig. 9 die Verteilung bis zu 6μ , worin, um keine allzu unförmliche Figur zu erhalten, als Abszisse $\ln r$, als Ordinate $rF(r)$ genommen ist. Da $rF(r) d(\ln r) = F(r)dr$, stellt auch hier die Fläche zwischen der Abszissenachse, der Kurve und zwei Ordinaten die Teilchenmenge in dem Radienintervall der Ordinaten dar.

⁸⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 682—708 (1911); Koll.-Zeitschr. 9, 100—106 (1911).

⁹⁾ Ueber die Berechnungsmethode vgl. meine frühere Arbeit in Koll.-Zeitschr. 18, 41 ff. (1916). Es muß aber betont werden, daß infolge Bindung von Gelatine seitens der Teilchen und Hydratation der Äquivalentradius wesentlich kleiner ausfällt als der wirkliche Teilchenradius. Es hat sich dies aus neueren Untersuchungen Prof. The Svedberg's im hiesigen Laboratorium ergeben. *Anm. während der Korrektur.*

Das Rechteck links in Fig. 8 sowie das Quadrat in Fig. 9 stellt die 45,3 Prozent der Suspension dar, welche bei der Unterbrechung der Registrierung nach 40 Stunden nicht sedimentiert waren. Dieser Anteil wurde absiphoniert und der mittlere Aequivalentradius zu 180μ bestimmt.

Tabelle I.

Es bedeuten:

$F(r) dr$ Teilchenmenge im Radiusintervall dr
 $rF(r) d(\ln r) = F(r) dr$ " " " "
 $N(r) dr$ Teilchenzahl " " " "
 $H(r) dr$ relative Teilchenzahl, wenn sämtliche Teilchen = 100 gesetzt werden, im Radiusintervall dr
 alles auf 100 Gramm AgBr bezogen, wenn für r als Einheit μ gewählt wird.

Aequivalent- radius in μ	$F(r)$ Fig. 8	$rF(r)$ Fig. 9	$N(r)$	$H(r)$ Fig. 8
6,46	0,173	1,22	$2,61 \cdot 10^7$	$8,75 \cdot 10^{-6}$
5,16	0,320	1,65	$8,68 \cdot 10^7$	$2,91 \cdot 10^{-5}$
3,87	0,63	2,43	$4,04 \cdot 10^8$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
2,58	1,6	4,17	$3,51 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^{-3}$
1,94	3,15	6,11	$1,61 \cdot 10^{10}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$
1,55	5,3	8,24	$5,33 \cdot 10^{10}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$
1,29	9,2	11,94	$1,61 \cdot 10^{11}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$
1,16	15,0	17,42	$3,59 \cdot 10^{11}$	0,120
1,033	24,0	24,78	$8,12 \cdot 10^{11}$	0,272
0,904	37,6	34,20	$1,91 \cdot 10^{12}$	0,640
0,775	55,0	42,86	$4,432 \cdot 10^{12}$	1,495
0,646	69,6	45,40	$9,724 \cdot 10^{12}$	3,26
0,580	76,5	44,40	$1,462 \cdot 10^{13}$	4,90
0,516	83,0	43,15	$2,270 \cdot 10^{13}$	7,61
0,450	92,5	41,60	$3,784 \cdot 10^{13}$	12,6
0,400	100,7	40,30	$5,880 \cdot 10^{13}$	19,7
0,387	101,3	39,80	$6,618 \cdot 10^{13}$	22,1
$\int_0^{0,4}$	46,7 Proz.		$290 \cdot 10^{12}$	97,3 Proz.
$\int_{0,4}^{6,46}$	53,3 „		$7,92 \cdot 10^{12}$	2,7 „

Will man aber nicht die prozentische Gewichtsmenge, sondern die relative Häufigkeit der Teilchen für die Radienintervalle ermitteln, entweder in absoluter Zahl oder relativ, wobei die totale Teilchenzahl = 100 gesetzt wird, so geschieht dies einfach im Anschluß an die Erörterungen¹⁰⁾ meiner eben erwähnten Abhandlung. Die so erhaltene Häufigkeitskurve ist in Fig. 8 gestrichelt wiedergegeben.

In Anschluß an diese Kurven, welche leider so verkleinert wurden, daß die Ziffern kaum lesbar sind, und Tabellen ergibt sich nun folgendes.

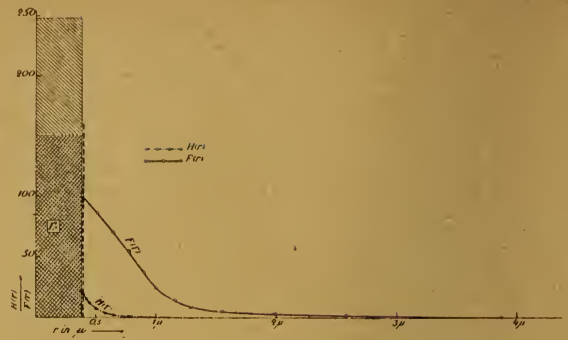


Fig. 8 Verteilungskurve und Häufigkeitskurve einer Bromsilbersuspension.

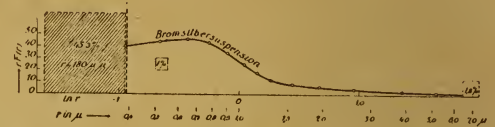


Fig. 9 Verteilungskurve der AgBr-Suspension.

Legen wir z. B. durch den Aequivalentradius $0,4 \mu$ eine Gerade, so können wir uns die Suspension als in zwei Teile zerlegt denken, ein Gebiet rechts „die groben Teilchen“, ein Gebiet links „die kleinen Teilchen“. Dem Gewicht nach sind nun die beiden Teile etwa gleich $\left(\frac{53,3}{46,7}\right)$, der Teilchenzahl nach oder auch vom „osmotischen“ Gesichtspunkte aus repräsentieren aber die „grogen“ nur 2,7 Prozent, während die „kleinen“ 97,3 Prozent ausmachen.

Wie wenig die „grogen Teilchen“ die experimentell ermittelte Teilchenzahl beeinflussen, ergibt sich aus folgenden Ueberlegungen:

Angenommen, wir untersuchen die AgBr-Suspension in 0,1prozentiger Konzentration im Ultramikroskop, und das optisch abgegrenzte Volumen ist $1000 \mu^3$. Die nur von der linken Hälfte in der Verteilungskurve bedingte Teilchenzahl würde 2,90, die von sämtlichen Teilchen herrührende 2,98 sein¹¹⁾, somit ist die Teilchenzahl innerhalb der Versuchsfehler von den „grogen Teilchen“ unbeeinflusst, oder m. a. W. man erblickt im Ultramikroskop nur die kleinsten Teilchen, während nur eine Wahrscheinlichkeit von etwa $\frac{8}{290} = \frac{1}{36}$ dafür besteht, daß ein Teilchen der größeren Hälfte im Gesichtsfeld erscheint.

Umgekehrt kann man den Schluß ziehen, daß, wenn relativ gröbere

¹¹⁾ Durch Integration der $N(r)$ -Kurve in Tabelle I und den experimentell ermittelten mittleren Aequivalentradius des „Restes“ 180μ berechnet.

¹⁰⁾ Koll.-Zeitschr. 18, 44 (1916).

Teilchen mit langsamer Brown'scher Bewegung in merklichen Mengen neben kleinen Teilchen ultramikroskopisch oder mikroskopisch beobachtet werden, die letzteren gewichtsprozentisch kaum zu berücksichtigen sind.

Es ist dies im Hinblick auf manche Mikrophotographien von Niederschlägen, z. B. etliche von Weimarn'sche¹²⁾ (wie ich in einer anderen Arbeit ausführlich darlegen werde), nicht ohne Interesse, weil oft das Vorherrschen einer großen Zahl kleiner Teilchen zu trügerischen Schlüssen inbezug auf den „Dispersitätsgrad“ der Hauptmenge (dem Gewicht nach) führen kann.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich in Tabelle II für die verschiedenen Radienintervalle sowohl die Gewichtsprocente als Prozente der ganzen Teilchenzahl berechnet.

Hinzugefügt sei hier nur folgendes:

Wenn wir die linke Hälfte für sich untersuchen, ergeben sich $2,9 \cdot 10^{14}$ Teilchen pro 46,7 g AgBr oder ein mittleres Teilchengewicht $1,61 \cdot 10^{-13}$ g; $r = 182 \mu\mu$. Kommen noch die 53,3 g AgBr der rechten Hälfte hinzu, so steigt, wie erwähnt, die Teilchenzahl nur auf $2,98 \cdot 10^{14}$, während jetzt bei der Berechnung infolge der zugefügten Substanzmenge das mittlere Teilchengewicht auf $3,35 \cdot 10^{-13}$ g und r auf $232 \mu\mu$ steigt, dagegen die rechte Hälfte für sich $7,92 \cdot 10^{12}$ Teilchen pro 53,3 g mit dem mittleren Teilchengewicht $67,4 \cdot 10^{-13}$ und $R = 630 \mu\mu$ ergibt.

Tabelle II.

Aequivalent- radien- intervall in μ	Gewichtsmenge in Proz. der Totalmenge	Teilchenzahl in Proz. der totalen Teilchen- zahl
> 6	ca. 1,9 ?	
5,0 — 6,0	0,3	$2,35 \cdot 10^{-5}$
4,0 — 5,0	0,5	$6,7 \cdot 10^{-5}$
3,0 — 4,0	0,9	$26,9 \cdot 10^{-5}$
2,0 — 3,0	1,7	$168 \cdot 10^{-5}$
1,0 — 2,0	8,4	$5,70 \cdot 10^{-2}$
0,9 — 1,0	3,2	$4,70 \cdot 10^{-2}$
0,8 — 0,9	4,5	$9,74 \cdot 10^{-2}$
0,7 — 0,8	5,7	$17,45 \cdot 10^{-2}$
0,6 — 0,7	7,0	$28,9 \cdot 10^{-2}$
0,5 — 0,6	8,0	$61,4 \cdot 10^{-2}$
0,4 — 0,5	9,3	1,34
(0,387 — 0,4)	(1,4)	(0,27)
$< 0,4$	46,7	97,3

¹²⁾ Dies gilt besonders von Fig. 40 u. 45 in „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ (Dresden und Leipzig 1914).

IV. Reversible Aggregation bei Suspensionen.

Daß die durch Elektrolytzusatz bewirkte Aggregation und Niederschlagsbildung in manchen Suspensionen in der Weise reversibel ist, daß der Niederschlag sich wieder nach Entfernung des Koagulators in reinem Wasser aufschwemmen läßt, um nach okularer oder vielleicht ultramikroskopischer Beobachtung wieder eine Suspension von ähnlicher Beschaffenheit wie vorher zu geben, ist gelegentlich oft von früheren Forschern erkannt worden.

Der Grad dieser Reversibilität — ob es sich um eine vollständige oder unvollständige Auflösung der Aggregate handelt — sowie der Zusammenhang zwischen Elektrolytenzusatz und Größe der sekundären Aggregate hat bisher wenig Beachtung gefunden.

Vor einigen Jahren konnte ich gemeinschaftlich mit E. Ohlon¹³⁾ für kolloide Lösungen zeigen, daß bei der typischen reversiblen Ausflockung die Teilchenzahl, bei wiederholter Auflösung und Koagulation der dispersen Phase, konstant bleibt. Somit behalten bei der reversiblen Koagulation die einzelnen Teilchen auch im Koagulat ihre individuelle Existenz, ohne miteinander zu verschmelzen. Wurde das Koagulat statt in reinem Wasser in einer verdünnten Lösung des Koagulators aufgelöst, so blieb die Teilchenzahl ebenfalls konstant, solange eine gewisse Salzkonzentration nicht überschritten wurde. Diese Salzkonzentration¹⁴⁾ lag immer etwas niedriger als der zur Ausflockung (des in reinem Wasser erhaltenen Sols) erforderliche (zweite) Schwellenwert.

Innerhalb eines — oft sehr begrenzten — Konzentrationsgebietes blieb daher, wenn wir das Gleichgewicht

Primärteilchen \rightleftharpoons Sekundäraggregat oder Sol \rightleftharpoons Koagulat betrachten, einerseits die Auflockerung der Sekundäraggregate unvollständig, andererseits die Aggregation der Primärteilchen nicht genügend groß, um genügend schnell sedimentierende Aggregate zu bilden.

¹³⁾ Sven Odén u. E. Ohlon: Zur Kenntnis des reversiblen Koagulationsprozesses, Zeitschr. f. physik. Chem. 82, 78—85 (1913).

¹⁴⁾ Aus an anderer Stelle entwickelten Gründen kann man zwischen einem „ersten Schwellenwert“, unterhalb dessen keine Aggregation stattfindet, einem „zweiten Schwellenwert“, wobei die Aggregate so groß sind, daß eine okulare, wenigstens partielle Flockenbildung und Sedimentation erfolgt, und einem „dritten Schwellenwert“, wobei die Koagulation total gewesen, unterscheiden. Journ. f. Landwirtsch. 1919, 194.

Die im vorigen Jahr ausgeführte Untersuchung des Koagulationsprozesses bei Suspensionen hat obige Schlüsse teils bestätigt, teils ermöglicht, die Problemstellung schärfer zu formulieren und den Einfluß des Elektrolytgehalts auf die Größe der Sekundäraggregate und die zur Aggregation erforderliche Zeit festzustellen¹⁵⁾.

* * *

Um den Grad der Reversibilität bei Koagulation einer Suspension festzustellen, genügt es nicht, wie im Kapitel III dargelegt wurde, nur durch Auszählung die Konstanz der Teilchenzahl festzustellen, sondern es wurde notwendig, die Verteilungskurve vor und nach der Koagulation zu ermitteln.

Als Versuchsmaterial wurde eine BaSO_4 -Suspension gewählt, welche durch die Reaktion: $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2(\text{NH}_4)\text{SCN}$ zwischen $\frac{1}{5}$ molaren Lösungen erhalten wurde, wonach der BaSO_4 -Niederschlag ausgewaschen und nach O. Gengou¹⁶⁾ mit 0,1 Prozent Zitronensäure dispergiert wurde, wodurch die Primärteilchen geladen werden und die Suspension Einzelkornstruktur annimmt.

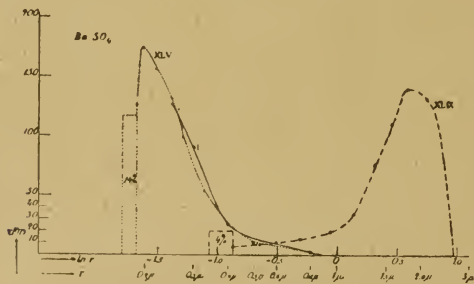


Fig. 10

XLV Einzelkornstruktur (Verteilungskurve) einer BaSO_4 -Suspension bei einer Zitronensäurekonzentration von 0,01 m.

XLIX Dieselbe Suspension nach Aggregation bei einer Normalität von 0,096 m.

L Die Einzelkornstruktur wiederhergestellt bei Verminderung des Elektrolytgehaltes auf 0,04 m.

Die milchige Flüssigkeit setzt nur langsam ein Sediment ab, so daß die Registrierung in 85 Stunden bis zu $0,18\mu$ hinunter vorgenommen wurde. Die erhaltene Verteilungskurve XLV

¹⁵⁾ Ähnliches wurde für Tonsuspensionen gefunden. Vgl. „Studien über Tone VIII“ in Bull. of the geol. inst. Upsala (noch nicht veröffentlicht, erscheint wahrscheinlich in Vol. XVIII, 1920).

¹⁶⁾ O. Gengou, Archives internat. de physiologie 7, 1—87 (1908).

ist in Fig. 10 punktiert eingezeichnet. Wird der Suspension mehr und mehr Zitronensäure zugefügt, so macht sich dies anfangs in bezug auf die Sedimentationsgeschwindigkeit in keinerlei Weise bemerkbar, bis zu etwa $\frac{80 \text{ Millimol}}{\text{Liter}}$

(„erster Schwellenwert“), von welcher Konzentration an eine Aggregation der Primärteilchen stattfindet. Je größer der Zusatz gewesen ist, desto mehr verschiebt sich die Verteilungskurve gegen den größeren Äquivalentradius¹⁷⁾ hin, und desto schneller sedimentieren die Aggregate. Die gestrichelte Kurve XLIX in Fig. 10 gibt die Verteilung bei Zusatz von $\frac{95,5 \text{ Millimol}}{\text{Liter}}$ wieder. Die Sedimentation ist so

groß, daß innerhalb $3\frac{1}{2}$ Stunden fast alles BaSO_4 koagulierte ist und auf dem Gefäßboden liegt.

Es wurde nun zu diesem System so viel Wasser zugesetzt, daß die Konzentration auf $\frac{40 \text{ Millimol}}{\text{Liter}}$

herunterging, kräftig geschüttelt und aufs neue registriert. Die Korrekturen für veränderte Fallhöhe und Konzentration lassen sich leicht berechnen. Die auf Normalhöhe und Prozent „korrigierte Fallkurve“ hatte mit der Anfangsregistrierung übereinstimmenden Verlauf, und aus den (O) runden Punkten L in Fig. 10 ist ersichtlich, daß die Körnerverteilung durch die Koagulation und Wiederauflösung innerhalb der Versuchsfehler kaum beeinflusst gewesen ist.

Die Koagulation war somit in diesem Falle vollständig reversibel, und die Aggregate lösen sich bei Verminderung der Elektrolytenkonzentration unter einen gewissen Wert (erster Schwellenwert) in Primärteilchen auf. Ähnliches wurde bei Koagulation mit NH_4NO_3 sowie bei Kaolinsuspensionen und Tonen bei Koagulation mit Ammonium- und Alkalisalzen, somit in völliger Übereinstimmung mit dem Verhältnis bei typischen Kolloiden gefunden. Auf irreversible Koagulationsvorgänge soll hier nicht näher eingegangen werden, es sei nur hervorgehoben, daß in manchen Fällen eine gewisse Irreversibilität beobachtet wurde¹⁸⁾.

Aber bei gröberen Suspensionen gelangtes nicht nur, durch Verminderung der Elektrolytenkonzentration

¹⁷⁾ Die wirkliche Größe des aus einem Haufen von Primärteilchen aufgebauten Aggregats läßt sich kaum ermitteln.

¹⁸⁾ Hierüber wird eine spätere Arbeit „Zur Kenntnis des irreversiblen Koagulationsprozesses“ berichten.

den spontanen Zerfall der Aggregate in Einzelteilchen herbeizuführen, sondern auch bei weit über dem Schwellenwerte liegenden Konzentrationen gelingt es, *ohne Veränderung der Salzkonzentration* durch kräftiges Schütteln die Aggregate zu zertrümmern, wobei Einzelkornstruktur erhalten wird. Die Primärteilchen beginnen aber beim Aufhören der Schüttelung stets wieder zu aggregieren, wobei die zur Bildung der Aggregate erforderliche Zeit τ (Aggregationszeit) sowohl von Elektrolytengehalt als von Primärteilchenzahl (v_0) abhängig ist, bei Wiederholung der Aggregation unter Konstanthalten der letzteren sowie der Temperatur aber eine auf einige Prozent genau bestimmbare, die Koagulation charakterisierende Größe ist.

Wie sich die Aggregationszeit ermitteln läßt, soll im folgenden Kapitel V näher auseinandergesetzt werden, hervorgehoben sei nur, daß diese Reversibilität der Aggregate bei kräftigem Schütteln größere Suspensionen charakterisiert.

Ein gewisser Unterschied bezüglich des reversiblen Koagulationsprozesses, z. B. bei kolloidem Schwefel, Carey Ley's Silber u. a., liegt somit bei typischen Suspensionen vor. Denn bei diesen Kolloiden gelingt es durch Schütteln erst nach Verminderung der Elektrolytenkonzentration unter die zur Ausflockung erforderliche Konzentration, die Aggregate aufzulösen, während die einzelnen Teilchen der Suspensionen offenbar durch Schütteln eine genügende Bewegungsenergie erhalten, um von dem Verbands im Sekundär aggregat losgelöst zu werden, ohne daß eine der Elektrolytentnahme entsprechende Erhöhung der Ladung hierzu notwendig ist.

V. Die Bestimmung der Aggregationszeit.

Wenn die Primärteilchen, statt in normaler Weise als Einzelteilchen zu sedimentieren (Kurve OA in Fig. 11), während der Sedimentation infolge vorhergehenden Elektrolytenzusatzes aggregieren, so können zwei durch mehrere Uebergänge verbundene Extremfälle vorkommen. Schematisch sind diese in Fig. 11 wiedergegeben. Die normale Fallkurve, wenn keine Aggregation stattfindet, wird durch die Linie OA repräsentiert. Es handelt sich somit im vorliegenden Falle um eine relativ hochdisperse Suspension, aus der nur etwa 1 Prozent während der ersten Stunde

sedimentiert. Wenn nun infolge Salzzusatzes die Teilchen aggregieren, so können die Aggregate entweder schnell gebildet (Aggregationszeit τ_1) und von gleichmäßiger Größe sein, welche Aggregate einmal gebildet nicht weiter anwachsen (Kurve $O\tau_1BH$), sondern unverändert sedimentieren, oder es können die Aggregate allmählich gebildet werden und während der Sedimentation immerfort unter Anlagerung neuer Primärteilchen wachsen, bis fast alles disperse Material niedergefallen und nur eine unbedeutende, unregelmäßige „Nachkoagulation“ erfolgt (Kurve O I R E F). Der erste typisch

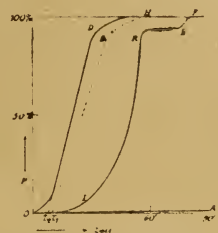


Fig. 11 Schematische Darstellung der verschiedenen Typen der Sedimentationskurven bei reversibler und irreversibler Aggregation.

reversible Koagulationstypus wird durch die Fallkurve $O\tau_1B$ repräsentiert. Nach Bildung der gleichmäßigen Sekundäraggregate sinken diese gleichmäßig, und die Akkumulation verläuft mit gleichen Gewichtsmengen in der Zeiteinheit linear¹⁹⁾ bis B, wo sämtliche größeren Sekundäraggregate niedergefallen sind, wonach einige von den kleinsten Primärteilchen der Suspension gebildete Sekundäraggregate nachträglich gemäß der Kurve B H sedimentieren.

Der typisch irreversible Fall wird durch die Kurve O I R E F repräsentiert, welche nach oben konkav verläuft, weil die wachsenden Sekundäraggregate immer schneller sedimentieren. Nach Niederfallen derjenigen Sekundäraggregate, welche zu Anfang in den oberen Schichten der Flüssigkeit gebildet wurden, und welche während ihrer Sedimentation aus der Umgebung neue, sowohl Primärteilchen, als auch kleinere Aggregate angelagert haben, tritt ein Stillstand bei R ein, weil die unteren Schichten „leer“ geworden sind. In den oberen Schichten dagegen sind noch etliche Teilchen zurückgeblieben, welche nachträglich aggregieren, und deren Sedimentation durch das Kurvenstück EF repräsentiert ist.

¹⁹⁾ Vgl. die mathematische Analyse der Fallkurve auf S. 42—43 meiner oben erwähnten Arbeit (1916).

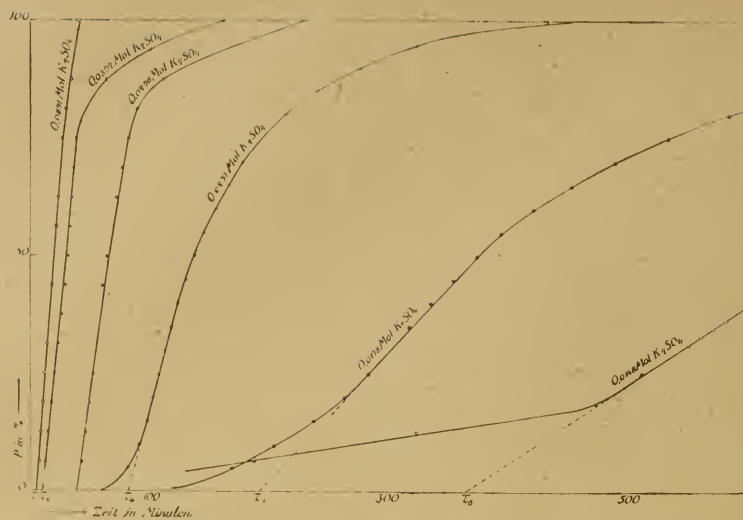


Fig. 12 Akkumulationskurven von Kaolinsuspensionen bei Zusatz verschiedener Mengen K_2SO_4 .

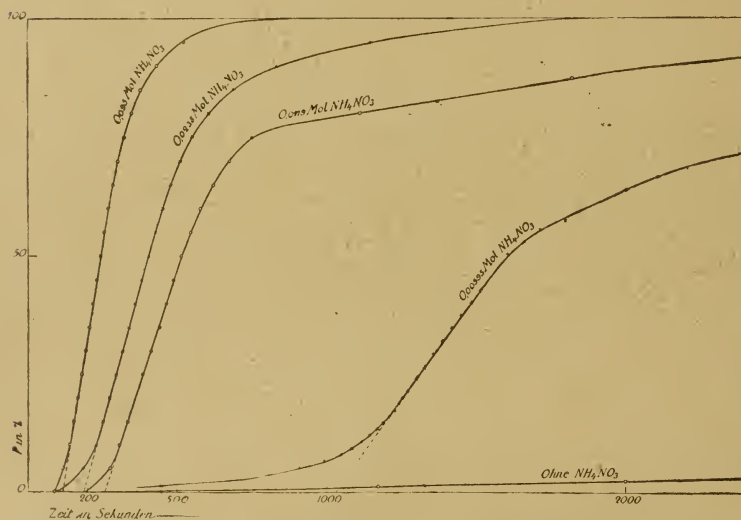


Fig. 13 Akkumulationskurven von $BaSO_4$ -Suspensionen bei Zusatz verschiedener Mengen NH_4NO_3 .

Die experimentelle Durchmusterung einer Reihe Koagulationsprozesse bei Suspensionen hat nun ergeben, daß in den meisten Fällen der erste reversible Typus vorherrscht, wenngleich nicht immer in der typischen Ausbildung der Kurve $O \pi BH$, sondern wie OAD , indem das Anfangsstück erst nach oben konkav ist, weil die Aggregate der nahe an der Platte liegenden Schichten schon zu sedimentieren beginnen, ehe sie ihre maximale Größe (bei A) erreicht haben. Ist dies der Fall, verläuft aber die Akkumulation linear bis D , von wo an die kleinsten Aggregate noch langsam sedimentieren.

Die Aggregationszeit oder die zur Bildung der maximalen Aggregate erforderliche Zeit τ läßt sich augenscheinlich durch Extrapolation des geraden Stücks der Fallkurve bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse erhalten. Zur Kompletierung der rein schematischen Sedimentationskurven in Fig. 11 füge ich in Fig. 12 und 13 einige experimentell ermittelte an. Die Aggregationszeit bedeutet im allgemeinen die Zeit vom Beginn der Koagulation ($t = 0$) bis zur Verminderung der Teilchenzahl auf $1/100$ bis $1/10000$ und variiert zwischen mehreren Stunden bis einige Sekunden. Sie ist daher nicht mit der Koagulationszeit v. Smoluchowski's T bei der irreversiblen Koagulation, welche ja die Zeit bis zur Verminderung der Teilchenzahl auf die Hälfte bedeutet, identisch. T ist bei den vorliegenden Koagulationen nur in Bruchteilen von Sekunden zu rechnen, nach der v. Smoluchowski'schen Gleichung $\tau = \frac{k-1}{2} T$, weil $10000 < k < 100$ ist.

Der Beweis dafür, daß die reversiblen Aggregate nur bis zu einer gewissen Größe anwachsen, ließ sich noch dadurch erbringen, daß dieselbe Suspension bei konstanter Elektrolytenkonzentration, aber

wechselnden Fallhöhen (5 cm in LIII, 10 cm in LII und 15 cm in LI) registriert wurde. Die aus den Fallkurven berechnete Verteilung der Sekundäraggregate erwies sich dabei als annähernd gleich und von der Fallhöhe unabhängig, ganz als ob Primärstruktur vorläge (Fig. 14). Das schraffierte Gebiet gibt etwa die Fehlergrenzen der Methode an. Das kleine Maximum links bei LII ist einer Störung der Registrierung zuzuschreiben. Die Registrierzeit dauerte im letzten Falle 10 Stunden, so daß, wenn ein Wachsen der Teilchen über die „maximale Größe“ hinaus nach der Aggregationszeit (in diesem Falle 97 Minuten) stattfinden sollte, dies un-

zweideutig sowohl in der Fallkurve, als in dem Maximum der Verteilungskurve hervortreten würde.

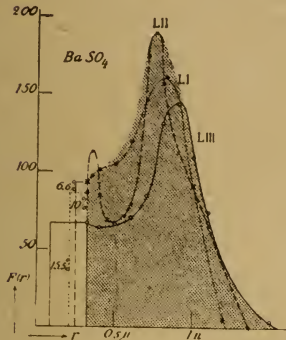


Fig. 14

LI, LII, LIII: Sekundärstruktur derselben BaSO_4 -Suspension bei einer Zitronensäurekonzentration von 0,08m, aber verschiedener Teilchenkonzentration und Fallhöhe.
 LI 15 cm Fallhöhe, Teilchenzahl $1,18 \cdot 10^{10}$ pro ccm
 LII 10 " " " " $1,71 \cdot 10^{10}$ " "
 LIII 5 " " " " $2,99 \cdot 10^{10}$ " "

Ein von der Elektrolytenkonzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen der Zahl der Primärteilchen im Aggregat und der Teilchenladung stellt sich daher ziemlich schnell ein. Es ist, als ob das Sekundäraggregat von einer gewissen Größe an bestimmte Repulsionskräfte auf die noch freien Primärteilchen sowie kleineren Aggregate ausübte, welche das Wachsen ins Unbegrenzte verhinderten²⁰⁾. Den zweiten Fall der typisch irreversiblen Aggregation (Kurve O I R E) habe ich bisher nur wenig untersucht. Es kommt aber vor, daß sicherlich reversible Aggregationen auch diesen Verlauf nehmen, daß m. a. W. die maximale Größe und der lineare Verlauf nie innerhalb des Koagulationsverlaufs erreicht wird²¹⁾, ferner treten Komplikationen auf, wenn die Suspensionen sehr ungleichkörnig sind usw., spezielle Eigentümlichkeiten treten bei gewissen Koagulatoren auf u. dgl. m., alles Fälle, die noch eine eingehendere sowohl experimentelle als auch theoretische Bearbeitung erfordern.

VI. Abhängigkeit der Aggregationszeit von Teilchenkonzentration und Elektrolytengehalt.

Während, wie oben dargelegt wurde, die Größe der Sekundäraggregate nicht von Kon-

zentration oder Zahl der Primärteilchen merkbar abhängig ist²²⁾, erfordert die Aggregation eine um so längere Zeit, je verdünnter (selbstverständlich bei konstantem Elektrolytengehalt) die Suspension ist.

Als Beispiel wähle ich eine mit Kaolinsuspensionen ausgeführte Versuchsreihe, worin Teilchen $> 1 \mu$ weggeschlämmt waren. Koagulator war K_2SO_4 , das in dieser Versuchsreihe stets bis zu 0,1 Mol pro Liter zugesetzt wurde.

Die aus den Fallkurven extrapolierte Aggregationszeit τ , aus den Versuchen in Fig. 12 ermittelt, ist in Tabelle III angeführt, wo außerdem die absolute Konzentration und die absolute Teilchenzahl (ν_0) angeführt sind.

Tabelle III.

K_2SO_4 -Konzentration stets 0,1-molar.

Kaolin-konzentration in Gramm/Liter	ν_0 pro ccm	τ experimentell bestimmt	τ berechnet	$\tau \nu_0$ in C-G-S-Einheiten
3,06	$53 \cdot 10^9$	11 Min.	10' 3"	$3,50 \cdot 10^{13}$
2,04	$35,3 \cdot 10^9$	15 "	15' 5"	$3,17 \cdot 10^{13}$
1,53	$26,5 \cdot 10^9$	20 "	20'	$3,20 \cdot 10^{13}$
1,02	$17,65 \cdot 10^9$	29 "	30' 4"	$3,08 \cdot 10^{13}$
0,78	$13,25 \cdot 10^9$	37 "	40'	$2,95 \cdot 10^{13}$
0,39	$6,625 \cdot 10^9$	84 "	85' 20"	$3,35 \cdot 10^{13}$
0,26	$4,4 \cdot 10^9$	119 "	121'	$3,14 \cdot 10^{13}$
				Mittel: $3,20 \cdot 10^{13}$

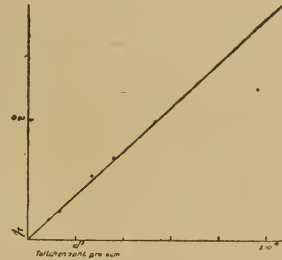


Fig. 15 Abhängigkeit der Aggregationszeit von der Teilchenzahl bei Kaolinsuspensionen.

Trägt man die invertierte Aggregationszeit als Abszisse, die Teilchenzahl ν_0 als Ordinate ab, so erhält man eine gerade Linie (Fig. 15), m. a. W. das Produkt $\tau \nu_0$ ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und gleich $3,2 \cdot 10^{13}$ in C-G-S-Einheiten. Die Übereinstimmung zwischen den auf diese Weise berechneten Aggregationszeiten und den experimentell bestimmten ist recht befriedigend. Dies steht in gewisser Übereinstimmung mit den von v. Smolu-

²⁰⁾ Die mathematisch-hydrodynamische Theorie dieser Aggregation hoffe ich anderswo näher entwickeln zu können.

²¹⁾ Somit alles niedergefallen, ehe die Zeit τ verflossen ist.

²²⁾ Die Registrierversuche mit derselben Substanzmenge bei wechselnder Höhe entsprechen ja verschiedener Teilchenzahl pro Volumeneinheit.

chowski²³⁾ abgeleiteten Formeln für die Teilchenattraktion und den Koagulationsmechanismus, obgleich die Voraussetzungen hier anders liegen und die Aggregate nicht wie bei ihm ins Unbegrenzte wachsen. Es ist jedoch von Interesse zu sehen, zu welchen Werten des gegenseitigen Attraktionsradius der Teilchen man unter Zugrundelegung der v. Smoluchowski'schen Formel für das vorliegende, experimentelle Material kommt.

Nach ihm²⁴⁾ ist die zur Bildung eines k -fachen Aggregats erforderliche Zeit

$$\tau = \frac{k-1}{2} T, \text{ wo } T = \frac{1}{4 \pi D R \nu_0},$$

mithin:

$$\tau \nu_0 = \frac{k-1}{2} \cdot \frac{1}{4 \pi D R}, \quad (1)$$

wo

ν_0 = die absolute Teilchenzahl,

k = Zahl der Primärteilchen im Sekundär-aggregat,

D = Diffusionskonstante der Brown'schen Bewegung der Primärteilchen,

R = Attraktionsradius.

Das Produkt $\tau \nu_0$ ist nach Tabelle III, wie die Gleichung erfordert, konstant und gleich $3,2 \cdot 10^{13}$, es erübrigt daher k und D zu bestimmen.

Aus der Fallkurve der Koagulation läßt sich die Fallgeschwindigkeit der größten Sekundär-aggregate bei 12^0 zu $4,7 \cdot 10^{-3}$ cm/Sek. bestimmen, woraus sich nach der Stokes'schen Gleichung der Aequivalentradius des Sekundär-aggregats unter Annahme eines spezifischen Gewichts von 2,7 zu 4μ berechnen läßt. Berechnet man aus diesem Werte des Aequivalentradius das Gewicht des Aggregats, so erhält man $7,25 \cdot 10^{-10}$ g, aber es liegt hierin die größte Fehlerquelle der ganzen Berechnung, weil es sich nicht um ein massives Kugelteilchen handelt, sondern um ein Aggregat.

Aus den Daten der Tabelle III läßt sich leicht das mittlere Gewicht jedes Primärteilchens zu $58 \cdot 10^{-15}$ g berechnen, was unter Annahme von Kugelgestalt einem Aequivalentradius von $172 \mu\mu$ entspricht²⁵⁾.

Nimmt man, um die Rechnung zu ermöglichen, an, daß sämtliche Primärteilchen sich zu gleichgroßen Sekundäraggregaten vereinigen, so muß die Gleichung

$k \cdot 58 \cdot 10^{-15} = 7,25 \cdot 10^{-10}$ bestehen, woraus

$k = 1,25 \cdot 10^4 = 12500$ Teilchen erhalten wird.

Die Diffusionskonstante der Primärteilchen läßt sich leicht nach der bekannten Einsteinschen Gleichung

$$D = \frac{R\theta}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} \quad (2)$$

berechnen, worin

R die Gaskonstante $83 \cdot 19 \cdot 10^6$,

θ die absolute Temperatur, hier 285,

N die Avogadro'sche Konstante $6,06 \cdot 10^{23}$,

η die innere Reibung, hier 0,123,

r der Teilchenradius, hier $172 \cdot 10^{-7}$, ist, alles in absoluten Einheiten ausgedrückt.

Durch Einsetzen in obige Gleichung erhält man $D = 0,995 \cdot 10^{-8}$, abgerundet $1 \cdot 10^{-8}$ cm/Sek.

Die Einsetzung dieser Werte von k und D in die Gleichung (1) und Lösung nach R ergibt

$$R = 1,57 \mu$$

und $\frac{R}{r} = 8,9$, was eine bedeutend größere Wirkungssphäre der Teilchenattraktion als bei der von R. Zsigmondy, A. Westgren und J. Reitstötter²⁶⁾ studierten, irreversiblen Koagulation bedeutet, wo die Teilchen einander fast berühren mußten, um sich zu vereinigen

$\left(\frac{R}{r} = 2-3\right)$. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens bei der reversiblen Koagulation dürfte wohl darin liegen, daß die Teilchen mit recht beträchtlichen Wasserhüllen umgeben sind, welche bei dem reversiblen Aggregationsprozeß aneinander haften bleiben, ohne daß sich die Teilchen berühren. Diese Wasserhüllen müssen offenbar beträchtlich größer sein als der Wirkungsradius der irreversiblen Vereinigung, weil sonst die reversiblen Aggregate spontan in irreversible übergehen dürften.

Es sei aber noch bemerkt, daß bei der Ableitung der v. Smoluchowski'schen Gleichung Annahmen gemacht wurden, welche bei der reversiblen Aggregation nicht zutreffend sind; obige Berechnung bietet daher nur eine rein formelle Lösung des Problems.

Die Abhängigkeit der Aggregationszeit vom Elektrolytenzusatz bei konstanter Teilchenzahl wird in Tabelle IV und Fig. 16 dargelegt. Die Primärteilchenzahl ν_0 betrug in sämtlichen Versuchen $1,06 \cdot 10^{11}$ pro ccm. Als Abszisse ist

Die Abhängigkeit der Aggregationszeit vom Elektrolytenzusatz bei konstanter Teilchenzahl wird in Tabelle IV und Fig. 16 dargelegt. Die Primärteilchenzahl ν_0 betrug in sämtlichen Versuchen $1,06 \cdot 10^{11}$ pro ccm. Als Abszisse ist

²⁶⁾ R. Zsigmondy, A. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600-640 (1918), 92, 750-762 (1918); Arkiv f. Kemi etc. utg. av K. svenska Vet. Akad. i Stockholm 7, Nr. 6 (1918).

²³⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129-168 (1917).

²⁴⁾ A. a. O., S. 146.

²⁵⁾ Eine Parallelbestimmung bei anderer Verdünnung $\left(\frac{1}{10}\right)$ ergab $190 \mu\mu$.

Tabelle IV.
Kaolinsuspension.

Kaolinkonzentration in Gramm/Liter	Teilchenzahl ν_0 pro ccm	Konzentration des Koagulators in Millimol/Liter	Aggrega- tionszeit τ	$\tau \nu_0$	Maximale Größe der Sekundär- aggregate Aequivalentradius	Zahl der Primärteilchen im Sekundär- aggregat
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	11,9 K_2SO_4	∞			
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	14,82 "	365'	$2,32 \cdot 10^{15}$	ca. 1μ (1,4)	200
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	17,8 "	197'	$1,26 \cdot 10^{15}$	$1,62 \mu$	830
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	23,7 "	83'	$0,53 \cdot 10^{15}$	$2,59 \mu$	3400
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	29,6 "	39'	$2,49 \cdot 10^{14}$	$3,3 \mu$	7000
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	59,2 "	10'	$6,36 \cdot 10^{13}$	$4,0 \mu$	12400
6,12	$1,06 \cdot 10^{11}$	89,1 "	5' 20"	$3,4 \cdot 10^{13}$	$4,45 \mu$	17300
3,06	$2,75 \cdot 10^{10}$	100,0 "	19' 24"	$3,2 \cdot 10^{13}$	4μ	12400

Tabelle IVb.
 $BaSO_4$ -Suspension.
262 $\mu\mu$.

$BaSO_4$ -Konzentration in Gramm/Liter	Teilchenzahl ν_0 pro ccm	Konzentration des Koagulators in Millimol/Liter	Aggrega- tionszeit τ	$\tau \nu_0$	Maximale Größe der Sekundär- aggregate Aequivalentradius	Zahl der Primärteilchen im Sekundär- aggregat
2,78	$8 \cdot 10^9$	5,95 NH_4NO_3	17' 20"	$8,31 \cdot 10^{12}$	1μ	54
2,78	$8 \cdot 10^9$	11,90 "	6' 16"	$3,1 \cdot 10^{12}$	6μ	11 700
2,78	$8 \cdot 10^9$	23,8 "	3' 10"	$15,2 \cdot 10^{11}$	7μ	18 500
2,78	$8 \cdot 10^9$	47,5 "	2' 5"	$10 \cdot 10^{11}$	8μ	27 600
2,78	$8 \cdot 10^9$	95 "	2'	$9,6 \cdot 10^{11}$	11μ	72 000
2,78	$8 \cdot 10^9$	190 "	1' 14"	$6 \cdot 10^{11}$	13μ	118 000
(2,78)	$8 \cdot 10^9$	380 "	1' 28"	$7 \cdot 10^{11}$	16μ	220 000)

hier die Elektrolytenkonzentration, als Ordinate die aus den Fallkurven extrapolierte Aggregationszeit τ abgetragen. Unterhalb 12 Millimol Liter ist keine Aggregation bemerkbar.

Der „erste Schwellenwert“ liegt etwa bei 0,013-molar, von welcher Konzentration an die Schnelligkeit der Aggregation, wie aus der Figur ersichtlich ist, außerordentlich zunimmt. Der „zweite Schwellenwert“ oder die sichtbare Aggregation und Sedimentation innerhalb zweier Stunden liegt bei etwa 0,02-molar, und der „dritte Schwellenwert“ oder die vollständige Koagulation kann auf etwa 0,05-molar geschätzt werden, obgleich diese Werte vorläufig wegen mangelhafter Definition und Präzisierung der Begriffe Schwellenwerte nur im Anschluß an frühere, mehr okulare Versuche²⁷⁾ angeführt sind.

Der allgemeine Verlauf obiger Koagulationskurve sowie anderer, hier nicht mitgeteilter, ist völlig ähnlich dem der von A. Westgren²⁸⁾

bei Koagulation von Goldhydrosolen gefundenen, nur daß bei ihm als Koagulationszeit die zur Verminderung der totalen Teilchenzahl auf die Hälfte erforderliche Zeit T angegeben, während

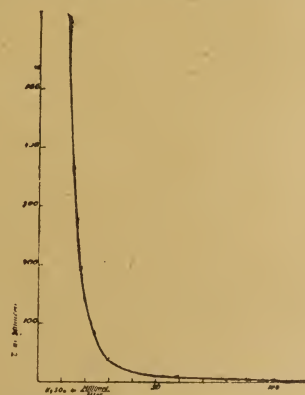


Fig. 16 Abhängigkeit der Aggregationszeit vom Elektrolytgehalt bei $BaSO_4$ -Suspensionen.

bei vorliegenden reversiblen Koagulationen die zur Bildung der maximalen Aggregate erforderliche Aggregationszeit τ als Maß der Koagulationsgeschwindigkeit benutzt wurde. Die

²⁷⁾ Journ. f. Landwirtschaft 7, 177—208 (1919).

²⁸⁾ A. Westgren, Zur Kenntnis der Koagulation, Arkiv f. Kemi etc. utg. av K. Vet. Akad. i Stockholm 7, Nr. 6 (1918).

Größe der Sekundäraggregate ist aber abhängig vom Elektrolytenzusatz, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird, so daß sie eine Verminderung der Teilchenzahl auf $1/100$ — $1/10000$ bedeutet.

VII. Abhängigkeit der Größe der Sekundär-Aggregate von der Entladung der Primärteilchen und dem Elektrolytenzusatz.

Die Veränderung in bezug auf ihre Struktur, welche eine Suspension bei Elektrolytenzusatz erleidet, läßt sich am besten aus den in Fig. 17 A und B wiedergegebenen Verteilungskurven ersehen.

Es geht aus ihnen hervor, daß die Sekundärteilchen nicht alle gleichmäßig sind. Durch fraktionierte Aufsammlung und Untersuchung des Sediments erkennt man, daß die größten Sekundäraggregate wesentlich aus den größten Primärteilchen aufgebaut sind und die kleinen aus den allerkleinsten der Suspension, dies ist aber nicht unbedingt der Fall, denn in den größeren Aggregaten liegen eine Menge sowohl größere als kleine Teilchen vor. Nur bei ganz vorsichtigem Zusatz, wenig über den ersten Schwellenwert hinaus, scheint es, als ob die kleinsten Teilchen überhaupt nicht aggregationsfähig seien.

Der Umstand, daß in den Suspensionen immer Teilchen verschiedener Größe vorliegen, erschwert die Beurteilung, aus wieviel Primärteilchen die Sekundäraggregate zusammengesetzt sind.

Eine annähernde Schätzung läßt sich jedoch für das deutlich ausgebildete Maximum der Verteilung nach der Aggregation aus der Fallgeschwindigkeit anstellen, nach oben angegebenen Vereinfachungen. Die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle IV angegeben.

Völlig einwandfrei sind diese Annahmen aber nicht, weil weder Primärteilchen, noch Aggregate gleichkörnig sind.

Ich beabsichtige daher, vorliegende Untersuchungen auf die mehr gleichkörnigen Fraktionen des kolloiden Schwefels auszudehnen, wo die obenerwähnten Schwierigkeiten hoffentlich nicht so groß sind. Mit zunehmendem Elektrolytengehalt werden die Sekundäraggregate nicht nur größer, sondern oft gleichmäßiger, so daß die Verteilungskurve ein immer engeres Äquivalentenradienintervall umfaßt. Es scheint, als ob bei wachsendem Elektrolytengehalt die Sekundäraggregate sich asymptotisch einem gewissen Maximum, im vorliegenden Falle in der Nähe von 15μ , nähern. Diese Maximal-

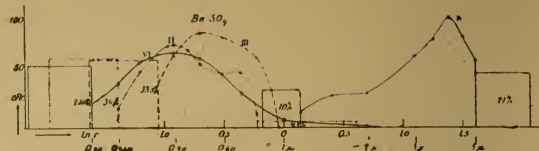


Fig. 17 A Sekundärstrukturen derselben BaSO_4 -Suspensionen beim Zusatz von wachsenden Mengen NH_4NO_3 .

- VI Primärstruktur ohne Aggregation
 II Struktur bei Spuren von NH_4NO_3
 III „ „ 0,006 n NH_4NO_3
 IV Sekundärstruktur bei 0,012 n NH_4NO_3 .

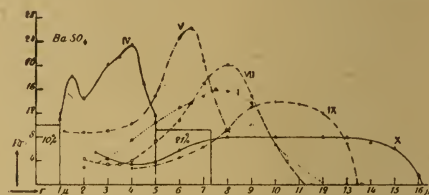


Fig. 17 B

IV Dieselbe Struktur wie 17 A IV in anderer graphischer Darstellung ($r-F(r)$).

- V Sekundärstruktur bei 0,047 n NH_4NO_3
 VII „ „ 0,095 „ „
 IX „ „ 0,19 „ „
 X „ „ 0,38 „ „
 I „ „ 0,0145 n NH_4SO_4 .

größe hängt von der Größe der Primärteilchen und der Natur des Koagulators ab. Es liegen aber bis jetzt nicht genügend Beobachtungen vor, um die Richtigkeit dieser Annahme sicherzustellen.

Der Aggregation der Primärteilchen geht eine vorübergehende „Entladung“ oder vielleicht richtiger Verminderung der Potentialdifferenz: Teilchen/Dispersionsmittel voraus, welche sicherlich mit einer Aufnahme von Elektrolytionen in Zusammenhang steht.

Daß das eben erwähnte Maximum der Sekundäraggregate bei großem Elektrolytenzusatz der vollständigen Entladung der Teilchen, wie bei der „raschen Koagulation“ Zsigmondy's, entspricht, während, je größer die noch vorhandene Restladung gewesen, eine desto geringere Zahl der Primärteilchen erforderlich ist, um genügende Repulsionskräfte auszuüben, damit die Aggregate nicht weiter wachsen, ist ja plausibel, vorläufig aber nur eine Arbeitshypothese.

VIII. Aggregation infolge Entfernung der Elektrolytionen.

Die Entladung der Primärteilchen kann aber nicht nur durch Aufnahme von Ionen entgegengesetzter Ladung zustande kommen, sondern

auch dadurch, daß die von Anfang an stabilisierenden Ionen entfernt werden.

Bei der Entstehung eines Niederschlags z. B. durch die Reaktion:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
entstehen ja fast immer Elektrolytionen, welche in genügender Menge vorhanden sind, um die Teilchen soweit zu entladen, daß schnell sedimentierende Aggregate gebildet werden. Obwohl die meisten schwerlöslichen Niederschläge aus viel kleineren Primärteilchen bestehen, als man im allgemeinen anzunehmen geneigt ist, aggregieren dieselben des großen Elektrolytenüberschusses wegen innerhalb der ersten Minute, und die schnell sedimentierenden Fällungen sind als Koagulate anzusehen. Versucht man den Niederschlag auszuwaschen, so machen sich die individuellen Verschiedenheiten bezüglich des chemischen Materials der Primärteilchen, die verschiedenen schon adsorbierten Elektrolytionen bzw. andere „Stabilisatoren“ geltend. Manchmal genügt der kleine Gehalt des destillierten Wassers an Kohlensäure, das Koagulat zu erhalten, in anderen Fällen lösen sich die Aggregate bei fortschreitender Auswaschung mehr und mehr in Einzelteilchen auf, der Niederschlag „geht durchs Filter“ oder nimmt „the natant state“ an. Irreversible Teilchenvereinigungen verschiedenen Grades kommen hinzu und komplizieren den Vorgang usw. Statt aber auf die komplizierteren Fälle einzugehen, ziehe ich vor, auf die Verhältnisse bei der Auswaschung des oben von Ammoniumnitrat unmittelbar nach Bildung koagulierten Bariumsulfats ein wenig näher einzugehen, denn diese Aggregate sind typisch reversibel und gestatten einen recht guten Einblick in den Vorgang der Auswaschung.

Es empfiehlt sich bei den Auswaschungen eine Zentrifuge zu benutzen, weil sonst immer so viel von der „Mutterlauge“ in dem Niederschlag haften bleibt, daß die „vollständige Auswaschung“ mehrere Monate erfordern würde.

Wird somit der erste Niederschlag mit etwa dem hundertfachen Wasservolumen geschüttelt und dann in die Zentrifugenröhren gebracht, so gelingt es anfangs sehr leicht, das Bariumsulfat am Boden der Röhren abzuschleiden. Richtet man mittelst einer Spritzflasche einen kräftigen Strahl ausgekochten destillierten Wassers gegen den Bodensatz, so gelingt es denselben wieder aufzuschwemmen. Hat man dieses Verfahren einige Male wiederholt, so merkt man, daß das BaSO_4 immer schwieriger sedimentiert, ein Zeichen, daß die Aggregate kleiner werden und sich aufzulösen beginnen,

weil durch das Wegwaschen mehr NH_4^+ -Ionen als NO_3^- -Ionen von dem inneren Belag der Doppelschicht entfernt und die Primärteilchen geladen werden. Daß diese Auflösung im vorliegenden Falle bis zu Primärteilchen geht, ist nicht wahrscheinlich. Man kann immerhin durch stundenlanges Zentrifugieren²⁹⁾ sämtliche Teilchen als Bodensatz erhalten und dadurch die Wegwaschung der Ionen fortsetzen. Man muß jetzt unbedingt reines ausgekochtes Leitfähigkeitswasser verwenden und bemerkt dabei, daß nach dem Stadium, wo das BaSO_4 sehr schwierig sedimentiert, ein Stadium der Auswaschung kommt, wo die Sedimentation wieder schneller vor sich geht. Es sind jetzt die Anionen, welche teilweise auswaschbar sind, wodurch die Teilchenladung wiederum vermindert wird und eine Aggregation erfolgt. Vollständige Entladung ist auf diese Weise nicht möglich, weil das Wasser immer genügende Ionenmengen enthält, um den Teilchen eine geringe negative Ladung zu verleihen, eine deutliche Aggregation tritt aber bei genügender Auswaschung nach dem „natant state“ auf.

Hier machen sich aber überraschende Verschiedenheiten, je nach den vorhandenen Ionen, bemerkbar. Geht man von BaCl_2 statt von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ aus, so werden die Cl^- -Ionen schneller als die NO_3^- -Ionen ausgewaschen, so daß der „natant state“ weniger markiert ist.

Noch leichter geschieht die Auswaschung, wenn nach S. 112 $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ entsteht, so daß sich hier der Niederschlag stets schnell absetzt und man ein fast elektrolytenfreies BaSO_4 erhält. Sind aber Zitrationen zugegen, so bietet die Auswaschung außerordentliche Schwierigkeiten, weil dieselben sehr zahl adsorbiert werden.

Ich erinnere in diesem Zusammenhang an die klassischen Untersuchungen A. Lottermoser's³⁰⁾ über die Niederschlagsbildung von AgCl , AgJ usw., wobei das Halogensilber bei Ueberschuß von Jodionen negative Ladung, bei Ueberschuß von Ag^+ -Ionen positive Ladung annahm, während bei völliger Äquivalenz der Ionen das Jodsilber nicht hochdispers, sondern in Flocken ausgeschieden wurde. Um wie kleine Mengen Elektrolyten es sich handelt, damit die großen Aggregate des „reinen“ BaSO_4 sich in Sekundäraggregate auflösen, geht aus den in Fig. 18 wiedergegebenen Versuchsergebnissen hervor.

²⁹⁾ Die elektromotorisch betriebene Zentrifuge machte ca. 2500 Drehungen pro Minute und hatte einen Radius von 19 cm.

³⁰⁾ A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 39–56 (1905); 73, 374–382 (1906).

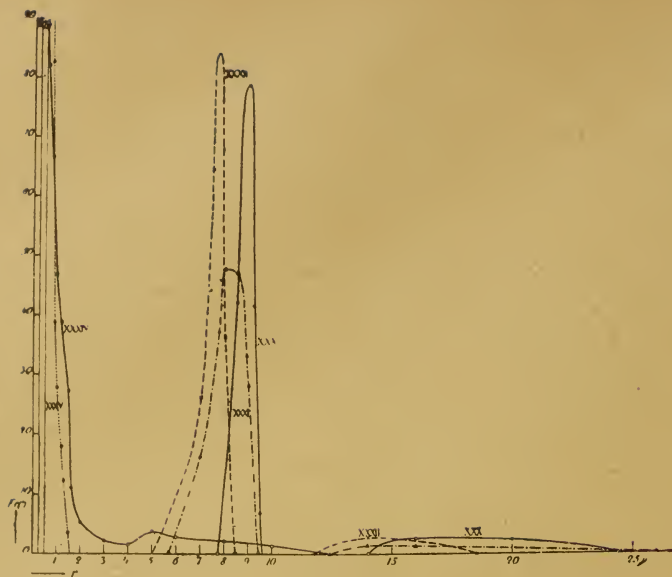


Fig. 18 A

- XXX Große Sekundäraggregate bei vollständiger Auswaschung
 XXXI Struktur bei Zusatz von Zitronensäure bis zu $1,18 \cdot 10^{-5}$ m.
 XXXII Zitronensäure bis zu $2,36 \cdot 10^{-5}$ m.
 XXXIV Beginnender Zerfall der Aggregate. Zitronensäure bis $0,59 \cdot 10^{-4}$ m.
 XXXV do., Zitronensäure bis $0,88 \cdot 10^{-4}$ m.

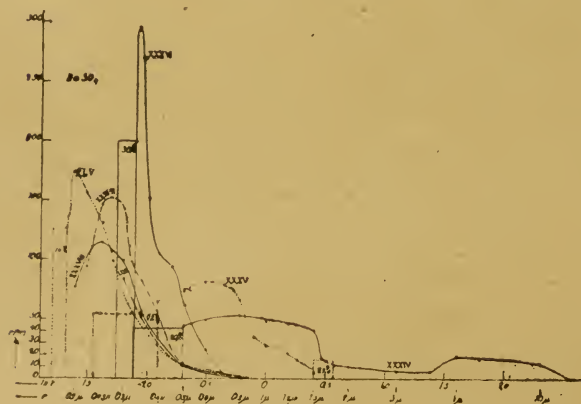


Fig. 18 B

- XXXIV Dieselbe Struktur wie in 18 A, aber in anderer graphischer Darstellung.
 XXXV Zitronensäure bis zu $0,88 \cdot 10^{-4}$ m.
 XXXVI " " " $2,45 \cdot 10^{-4}$ m.
 XXXVII " " " $6,5 \cdot 10^{-4}$ m.
 XXXVIII " " " $1,63 \cdot 10^{-3}$ m.
 XXXIX " " " $3,26 \cdot 10^{-3}$ m.
 XLV Vollständige Dispergierung zu Einzelkornstruktur bei Zitronensäurekonzentration 0,01—0,08 m.

Die Kurve XXX rechts stellt die Verteilungskurve des möglichst ausgewaschenen BaSO_4 dar. Wie ersichtlich ist, handelt es sich um große, schnell sedimentierende Aggregate.

Auf Zusatz von 4 mg Zitronensäure auf 1680 ccm der Suspension mit 9,34 g BaSO_4 , was einer $1,18 \cdot 10^{-5}$ molaren Konzentration entsprechen würde, verändert sich die Verteilungskurve nach XXXI, um schließlich bei 0,01 molar die Einzelkornstruktur XLV anzunehmen, wonach weitere Zusätze anfangs keine Veränderung der Struktur hervorrufen. Erst bei größeren Zugaben tritt wieder Aggregation, ähnlich wie im Kapitel VII (Fig. 17 A und B) erörtert, auf.

IX. Einflüsse der Bildungsbedingungen auf die Primärstruktur der Niederschläge.

Im Vorhergehenden war hauptsächlich von der durch sekundäre Aggregation der Primärteilchen entstandenen Struktur der Niederschläge die Rede, es erübrigt noch, ein wenig auf die verschiedene Gestalt und Größe der Primärteilchen, je nach den Bildungsbedingungen, einzugehen.

Mit dieser Frage hat sich besonders v. Weimarn³¹⁾ in einer Reihe von Arbeiten beschäftigt.

Ohne auf Einzelheiten hier einzugehen, dürften die in Fig. 19 wiedergegebenen Verteilungskurven die (durch einen kleinen Zusatz

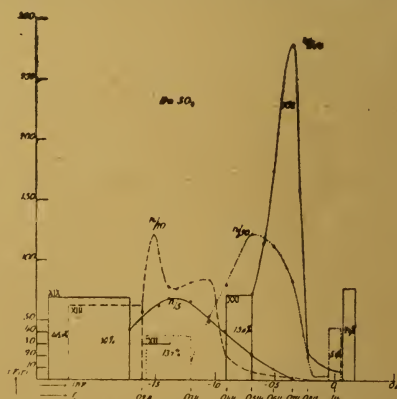


Fig. 19

Primärstruktur des Niederschlags bei der Reaktion
 $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{SCN}$
 bei folgender Konzentration der reagierenden Lösungen

- XIII: n/5
 XIX: n/10
 XII: n/50
 XXI: n/100.

³¹⁾ P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), Zur Lehre von den Zuständen der Materie (Dresden u. Leipzig 1914), sowie mehrere Abhandlungen in der Koll.-Zeitschr.

von Kaliumzitrat bedingte) Einzelkornstruktur dartin. Sie geben ein Beispiel des v. Weimarn'schen Satzes, daß mit abnehmender Konzentration der reagierenden Lösungen die Teilchenmassen (oder Äquivalentradien) zunehmen.

In sämtlichen Fällen wurde der Niederschlag durch die Reaktion:

$\text{Ba}(\text{SCN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2(\text{NH}_4)\text{SCN}$
durch schnelles Zusammengießen der reagierenden Lösungen erhalten, deren molare Konzentration beim Maximum jeder Kurve angegeben ist. Wie ersichtlich, verschiebt sich nicht nur das Maximum mit wachsender Verdünnung gegen die größeren Äquivalentradien hin, sondern die Körner werden auch immer gleichmäßiger.

Auffallend ist neben dem ersten Maximum ein zweites, kleineres Maximum; dies rührt von irreversibler Teilchenaggregation her, was man in manchen Fällen durch direkte mikroskopische Beobachtung erkennen kann.

Werden die reagierenden Lösungen noch konzentrierter, $\frac{M}{2,5} - 3\text{ M}$, so kann man die Primärstruktur nicht mehr durch Registrierung ermitteln, denn es tritt bei nachfolgender Verdünnung und Schüttelung irreversible Aggregation ein, m. a. W. je kleiner die Primärteilchen sind, desto mehr neigen sie zur irreversiblen Aggregation (nach der v. Weimarn'schen Nomenklatur wohl = Aggregationskristallisation, vgl. auch S. 21 des erstgenannten v. Weimarn'schen Werkes).

Der Einfluß der Temperatur der reagierenden Lösungen auf die Primärteilchenstruktur geht aus den Verteilungskurven in Fig. 20 hervor.

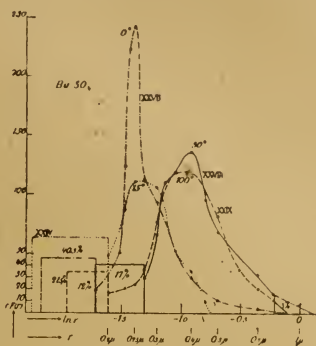


Fig. 20

Primärstruktur des Niederschlags bei der Reaktion
 $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{SCN}$
zwischen 0,2 n-Lösung bei folgenden Temperaturen:

XXVII	0°
XXIV	15°
XXVIII	50°
XXIX	100°

Es sei noch hinzugefügt, daß die Art und Schnelligkeit des Zusammengießens, sowie Vorhandensein von Zusätzen die Primärstruktur beeinflussen. So ist der Niederschlag aus BaCl_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ viel gröber als aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ usw., alles Fälle, die schon experimentell untersucht sind, deren zahlenmäßige Bearbeitung aber noch aussteht.

Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigenschaften der nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosole.

Von Ivar Nordlund †

(Eingegangen am 18. Juli 1919.)

[im Auszug mitgeteilt von Sven Odén]¹⁾.

Das Material.

Als Ausgangsmaterial diente immer metallisches, von Kahlbaum bezogenes Quecksilber mit der Bezeichnung ††, das von sehr hohem Reinheitsgrad war. Um jedoch auch die geringsten eventuell noch vorhandenen Spuren von unedleren Metallen zu entfernen, wurde

¹⁾ Von meinem leider allzu früh verschiedenen Freund Ivar Nordlund wurden in den Jahren 1915 bis 1918 umfassende Untersuchungen über Bildung, Eigenschaften, Stabilitätsbedingung, Adsorption usw. bei aus metallischem Hg hergestellten Suspensionen

es mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt, um darauf nach der üblichen Methode das Hg in einem Regen feiner Tröpfchen aus einem

und Hydrosolen ausgeführt, welche in seiner Inauguraldissertation (Upsala 1918) veröffentlicht wurden.

Ich will hier kurz über den Teil seiner Arbeiten berichten, welche mit den Verteilungskurven der Systeme in Zusammenhang gebracht werden können. Ich möchte jedoch hervorheben, daß mein Anteil an diesen Arbeiten sich auf die Ermittlung der Verteilung beschränkt, während die Doktorarbeit im ganzen unter Leitung von Herrn Professor The Svedberg ausgeführt wurde.

Palmaer'schen Ausflußhahn²⁾ durch eine Schicht von fünfprozentiger saurer HgNO_3 -Lösung fallen zu lassen und weiter durch Schütteln mit Leitfähigkeitswasser zu reinigen.

Zur Herstellung der Hydrosole wurde immer Leitfähigkeitswasser, das durch Umdestillation von gewöhnlichem mit Zinnkühler destilliertem Wasser [Leitfähigkeit $\kappa_{18} = 3$ bis $7 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm.cm]³⁾ erhalten wurde, benutzt. Die Destillation geschah unter dem Vacuum einer guten Wasserstrahlpumpe. Der Siedekolben, der doppelte Spritzschutz und die Vorlage waren aus Jenaer Glas, der Kühler dagegen bestand aus einem zickzackförmig gebogenen, von kaltem Wasser umspülten Quarzrohr.

Das Wasser wurde in Ostwald'schen Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt. Die Leitfähigkeit war gewöhnlich $< 1 \cdot 10^{-6}$ (ca. 0,55 bis $1,2 \cdot 10^{-6}$).

An dieser Stelle mag auch erwähnt werden, daß die Räume, wo die Destillation geschah und im übrigen die Herstellung und das Arbeiten mit den reinen Hg-Solen ausgeführt wurde, möglichst frei von Chemikaliendämpfen und Staub gehalten wurden.

I.

Mechanische Dispersionsmethoden.

Wegen des niedrigen Schmelzpunktes und der übrigen Eigenschaften des Quecksilbers ist man für die Herstellung von Hg-Hydrosolen auf mechanischem Wege auf flüssiges Hg als Ausgangsmaterial angewiesen.

Zunächst wurde untersucht, ob nicht eine effektive Dispergierung durch Hineinspritzen von Hg unter hohem Drucke in Wasser zu bewirken wäre.

1. Dispergierung durch Einspritzen von Hg in Wasser und wässerige Lösungen.

Das Hg wurde in ein dickwandiges Glasrohr gefüllt, dessen Ende in eine sich rasch verengende Kapillare ausgezogen war. In das offene Ende wurde ein mit Kautschuk gedichteter Kolben hineingeschoben, wodurch das Quecksilber einem hohen Drucke ausgesetzt wurde. Der Oeffnungsdurchmesser des Kapillarrohres wurde zwischen 0,015–0,1 mm variiert. Kleinere Oeffnungen als 0,015 mm Durchmesser wurden nicht verwendet, besonders wegen des bei noch engeren Röhren stark anwachsenden Reibungs-

widerstandes, der sich auch bei äußerst hohen Drucken einer genügenden Ausströmungsgeschwindigkeit widersetzt. Um eine Auflösung des Quecksilberstrahles in möglichst kleine Tröpfchen zu bewirken, wurde Gewicht auf eine hohe Ausflußgeschwindigkeit gelegt und der Strahl gegen eine Glasplatte oder gegen die Wand des Gefäßes gerichtet. Die Ausströmungsgeschwindigkeit, aus der Oeffnung des Rohres und der pro Zeiteinheit ausgespritzten Menge geschätzt, erreichte höchstens 100 Meter pro Sekunde. Bei den Spritzversuchen wurden im allgemeinen bei den kleinsten Oeffnungen 15 bis 30 g Hg ausgespritzt, bei größeren Oeffnungen etwa die doppelte Menge.

Bei Versuchen mit reinem Wasser als Dispersionsmittel fand keine Kolloidbildung statt, es wurden nur kleine makroskopische und einzelne größere mikroskopische Tröpfchen, die am Boden des Gefäßes rasch zusammenflossen, gebildet. Da diese negativen Resultate teilweise darin ihre Erklärung finden können, daß das eventuell gebildete Kolloid sehr instabil war — was oft bei sehr elektrolytenfreien Kolloiden der Fall ist — wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen das Wasser mit solchen Stoffen versetzt war, die in der fraglichen Konzentration die Hg-Kolloide schützen. (Vgl. unten 2.)

Zusätze von NH_3 , H_4NCl , $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ und Harnstoff erwiesen sich jedoch ohne merkliche Wirkung, trotzdem diese Stoffe bei der Schüttelmethode ziemlich stark wirksam waren. In 0,5 bis $5 \cdot 10^{-3}$ n Lösungen von neutralem Kaliumzitrat wurde dagegen eine geringe, aber durch eine schwache Trübung deutlich bemerkbare Kolloidbildung beobachtet.

Wurde möglichst gut ausgewaschene Gelatine dem Wasser bis zu einem Gehalte von 0,002 bis 0,01 Proz. zugesetzt, zeigte sich auch eine sehr schwache, eben noch bemerkbare Kolloidbildung, und bei ultramikroskopischer Betrachtung waren einzelne, ziemlich große, schnell sedimentierende Teilchen sichtbar. Wenn die Menge der Gelatine ca. 0,01 Proz. oder mehr betrug, war die Neigung des Hg zum Zusammenfließen am Boden des Gefäßes stark herabgesetzt bzw. verschwunden. Wurde in diesem Brei von kleinen makro- und mikroskopischen Tropfen mit einem Glasstab umgerührt, so zeigten sich — bei Versuchen mit langer Spritzdauer — einige winzige schwarze Flöckchen, die aus einem Koagulat von dispersem Hg und Gelatine bestanden, und die bei Erwärmen mit einer Spur von Alkali leicht zu einem schwach grauen Sol peptisiert wurden. Im Ultramikroskope

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 32 [2], 1391 (1899).

³⁾ Alle Leitfähigkeitsmessungen im folgenden sind, wenn nichts anderes angegeben wird, bei einer Temperatur, die möglichst nahe 18° lag, ausgeführt.

beobachtet erwies sich das Sol aber sehr grobdispers. Die Menge des obengenannten Koagulats war äußerst klein und von einer viel niedrigeren Größenordnung als die Mengen, die sich bei der Schüttelmethode bildeten. Die Eigenschaften dieses Koagulats werden näher bei der Beschreibung dieser Methode (2, d) besprochen.

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, daß man durch Herausspritzen von Hg in einem feinen Strahle von großer Geschwindigkeit Hg-Sole — wenn auch nur sehr grobdisperse — erhalten kann, wenn das Wasser kleine Mengen eines Schutzstoffes enthält. Die quantitative Ausbeute ist jedoch äußerst gering.

2. Dispergierung durch Schütteln von Quecksilber mit Wasser und verdünnten wässerigen Lösungen.

Nach einer Angabe von P. Böhi⁴⁾ wird durch Schütteln von reinem Hg mit destilliertem Wasser eine „grauschwarze Emulsion“ erhalten. Aus der Arbeit Böhi's geht jedoch hervor, daß die „Emulsion“ fast nur aus mikroskopischen und relativ großen Kugeln besteht. Uebrigens ist das Resultat Böhi's sehr wahrscheinlich durch eine zufällige und unbeabsichtigte Verunreinigung des verwendeten Materials, z. B. durch einen kleinen Gehalt von Ammoniumsalz im Wasser, bedingt, und eine stärkere Kolloidbildung wäre, wie aus dem folgenden hervorgeht, bei genügender Reinheit des Wassers und Quecksilbers kaum eingetreten.

Folgende Versuche wurden so ausgeführt, daß mit Glasstöpseln versehene Glasflaschen, die zu etwa einem Zehntel des Volumens mit Quecksilber und zu fünf bis acht Zehnteln mit Dispersionsmittel beschickt waren, mehrere Minuten kräftig geschüttelt wurden.

Als Dispersionsmittel wurde verwendet:

a) Leitfähigkeitswasser ($\kappa = 1 \cdot 10^{-6}$). Nach kräftigem Schütteln von Hg mit Leitfähigkeitswasser in einer 200 ccm fassenden Flasche war das Wasser sehr schwach, eben noch merkbar grau getrübt. Das Hg floß unmittelbar zusammen und zeigte eine fast blanke Oberfläche. Im Spaltultramikroskope waren in dem Wasser nur einzelne hell leuchtende und schnell sedimentierende Teilchen mit geringer Brown'scher Bewegung sichtbar. Der Radius der kleinsten Teilchen wurde auf 150 bis 200 $\mu\mu$ geschätzt.

⁴⁾ P. Böhi, Untersuchungen zur Kapillar- und Diffusionsanalyse, Gerichtlich-mediz. Diss. (Zürich 1911). — P. Böhi, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich 56, 183 (1911).

b) Wurden dem Dispersionsmittel variierende kleine Mengen von verschiedenen nicht (oder nur sehr wenig) schützenden Elektrolyten (vgl. unten), wie KCl, NaCl, KNO_3 , K_2SO_4 , CuSO_4 , HgNO_3 , CH_3COOH usw., zugesetzt, so war das Resultat dasselbe wie bei reinem Wasser.

c) Schütteln mit stark verdünnten Lösungen von Elektrolyten, die den Hg-Kolloiden gegenüber eine ausgeprägte Schutzwirkung zeigen.

Da mehrere Elektrolyte, besonders NH_4 -Verbindungen und Alkalizitate, eine starke Schutzwirkung auf Hg-Sole, welche durch elektrische Zerstäubung hergestellt sind, ausüben, wurden Schüttelversuche mit Lösungen dieser Stoffe angestellt. Die Konzentrationen wurden ansteigend bis zu einer Grenze, die ein wenig unterhalb derjenigen der maximalen Schutzwirkung lag, variiert, in einzelnen Versuchen jedoch bis zu höheren Konzentrationen geführt, sogar über die Schwellenwerte der Koagulation hinaus.

NH_3 . Durch Schütteln von Hg mit 200 ccm $0,2 \cdot 10^{-3}$ n NH_3 -Lösung während 15 Minuten wurde ein schwach trübes Kolloid gebildet. Durch die Kolloidbildung, die von einer Adsorption von Elektrolyten an den Teilchen begleitet ist, wurde die elektrische Leitfähigkeit von $\kappa = 13,31 \cdot 10^{-6}$ auf $\kappa = 13,22 \cdot 10^{-6}$ herabgesetzt⁵⁾. Durch 15 Minuten Schütteln mit 200 ccm $1 \cdot 10^{-3}$ n NH_3 (ungefähr optimale Konz.) wurde die Menge des dispergierten Hg bedeutend größer, und schon in einer Schichtdicke von 3 bis 4 cm war das Kolloid undurchsichtig und in dünneren Schichten deutlich braun gefärbt. Die Leitfähigkeit der ursprünglichen NH_3 -Lösung war $\kappa = 38,54 \cdot 10^{-6}$, während die des Kolloides nur $27,46 \cdot 10^{-6}$ betrug, also eine Herabsetzung um 28,7 Proz. Die Untersuchung im Spaltultramikroskope zeigte neben größeren Teilchen eine beträchtliche Menge von kleinen, sich lebhaft bewegenden Partikeln.

Die Stabilität der mit NH_3 hergestellten Sole war aber nicht besonders groß. Schon nach ein paar Tagen hatte sich der größte Teil des Hg an den Wänden des Gefäßes abgesetzt.

$(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$. Wurde Hg mit 200 ccm $0,065 \cdot 10^{-3}$ n $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ -Lösung während 15 Minuten geschüttelt, so bildete sich eine kolloide Lösung, die zwar bedeutend stärker als die mit reinem Wasser erhaltene war, aber doch nur in einer grauen Trübung bestand. Im Ultramikroskope waren nur spärlich relativ große

⁵⁾ Alle Leitfähigkeitsmessungen bei 18°.

Teilchen sichtbar. Durch die Kolloidbildung wurde die Leitfähigkeit von $\kappa = 11,24 \cdot 10^{-6}$ um 4,2 Proz. auf $\kappa = 10,77 \cdot 10^{-6}$ erniedrigt. Versuche mit anderen Konzentrationen gaben keineswegs bessere Resultate.

H_4NCl . Nach 15 Minuten Schütteln von Hg mit 200 ccm $0,4 \cdot 10^{-3}$ n H_4NCl -Lösung hatte sich eine recht konzentrierte kolloide Lösung gebildet, die schon in ca. 2 cm Schicht völlig undurchsichtig war.

Die Leitfähigkeit wurde von $\kappa = 53,37 \cdot 10^{-6}$ um 22,1 Proz. auf $41,56 \cdot 10^{-6}$ herabgesetzt.

Ultramikroskopische Beobachtung zeigte, daß ein bedeutender Teil des dispersen Hg aus kleinen, lebhaft beweglichen Partikeln bestand.

Sole, die durch längere (stunden- oder tagelange) Sedimentation von den größeren Teilchen befreit waren, zeigten auch in der Durchsicht eine kräftige braunrote Farbe, die nur den höheren Dispersitätsgraden eigen ist.

Das Sol war nach wochenlanger Aufbewahrung (abgesehen von Sedimentation) fast unverändert, und die Stabilität war also bedeutend größer als diejenige der mit NH_3 - und $(H_4N)_2SO_4$ -Lösungen bereiteten, die schon nach ein paar Tagen so gut wie vollständig koaguliert waren.

Kaliumzitat. Bei Schütteln von Hg mit K_3 -Zitratlösungen trat eine sehr starke Kolloidbildung ein. Schon ein Gehalt von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ n genügte, um ein deutliches Kolloid von schwach gelbbrauner Farbe zu erhalten. Bei steigendem Zitratgehalt wurde die Menge des dispergierten Hg immer größer, und ein Optimum der Kolloidbildung wurde zwischen 2 und $7 \cdot 10^{-3}$ -Normalität erreicht. Bei noch größeren Zitratkonzentrationen bis 0,02 n nahm die Kolloidbildung rasch ab, ohne jedoch vollständig auszubleiben. Bei höherer Konzentration als ca. $0,015$ n machte sich aber ein koagulierender Einfluß geltend: die zuerst auftretende braune Farbe schlug nach einer oder ein paar Minuten in Graublau über, wonach bald vollständige Koagulation einsetzte.

Die günstigste Konzentration zur Herstellung von möglichst starken und gleichzeitig stabilen Solen scheint bei ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$ n zu liegen. 15 Minuten langes Schütteln mit 200 ccm einer Lösung dieser Konzentration gab ein Sol, das schon in 1 cm Schichtdicke vollkommen undurchsichtig war.

Die Leitfähigkeit der Zitratlösung betrug $267,9 \cdot 10^{-6}$, diejenige des Sols $263,7 \cdot 10^{-6}$, somit nur 1,6 Proz. niedriger.

Das Sol, das nach dem Absetzen der größeren Teilchen in durchfallendem Lichte eine ziemlich starke rötlich gelbbraune Farbe zeigte, war sehr stabil, nach monatelangem Stehen war keine Spur von Koagulation eingetreten. Bei ultramikroskopischer Beobachtung zeigte das Sol neben größeren Teilchen eine große Menge sehr lebhaft beweglicher und demzufolge kleiner Submikronen. Außerdem war ein schwacher, von Amikronen herrührender Lichtkegel sichtbar. Näheres über die Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen geht aus nachfolgender Registrierung hervor.

Registrierung a.

Durch Schütteln mit Kaliumzitat hergestelltes Sol („mechanisches Sol“).

Das Sol wurde durch Schütteln von Hg mit $2 \cdot 10^{-3}$ n K_3 -Zitratlösung bei Zimmertemperatur hergestellt. Um ein für eine Registrierung genügend starkes Sol zu erhalten, wurde das notwendige Volumen, ca. 1500 ccm, in drei Teile geteilt und jeder Teil in zwei Flaschen gefüllt und diese während 15 Minuten intensiv geschüttelt. Während der Herstellung einer neuen Portion wurde in dem schon fertig hergestellten Anteil durch kräftiges Umrühren eine Sedimentation verhindert. Nachdem die Herstellung des Sols beendet war, wurde es schnell auf die Temperatur des Messungs- (Konstant-)zimmers $12,88^\circ$ abgekühlt und in den „Sedimentationszylinder“ des Registrierungsapparates eingefüllt.

Das Resultat ist in Tab. III sowie Fig. 7 und 8 wiedergegeben. Die graphische Repräsentation ist dieselbe wie die von Odén benutzte.

Bei Versuchen, die mit freier Zitronensäure statt mit K_3 -Zitrat ausgeführt wurden, ergab sich keine Solbildung. Eine Dispergierung des Hg fand jedoch statt und zeigte sich in dem Auftreten eines dunkel grauschwarzen Koagulats (Gels), dessen Konsistenz ungefähr derjenigen frisch gefällten Chlorsilbers entsprach. Die Bildung dieses Koagulats war schon bei einer Zitronensäurekonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ -Normalität deutlich merkbar und hörte erst bei gegen $5 \cdot 10^{-2}$ n auf. Zwischen 0,2 und $10 \cdot 10^{-3}$ n war die Wirkung besonders stark. Wurde aber zu diesem Koagulat ungefähr so viel Alkali (KOH) zugesetzt, wie zur Neutralisation der Säure notwendig war, so wurde es spontan und glatt zu einem stabilen Sol von genau den Eigenschaften, wie die des mit K_3 -Zitrat hergestellten Sols, peptisiert.

Kaliumtartrat und Weinsäure. Bei Schütteln von Hg mit Kaliumtartratlösungen von einer Konzentration zwischen 2 und $15 \cdot 10^{-3}$ n wurden auch gelbbraun gefärbte Sole erhalten. Die Stabilität der Sole war jedoch eine sehr geringe, und schon innerhalb einiger Tage war vollständige Koagulation eingetreten,

was auch zu erwarten war, da Kaliumtartrat keine stärkere Schutzwirkung auf reine Hg-Sole zeigt.

Weinsäure hatte dieselbe Wirkung wie Zitronensäure. Das durch Peptisierung des Gels mit KOH gebildete Sol hatte die gleichen Eigenschaften wie das mit dem Kaliumsalz direkt hergestellte Sol.

Um zu prüfen, ob diese Wirkung der Zitronen- und Weinsäure und die ihrer K-Salze eine spezifische Eigenschaft der Oxysäuregruppen war, wurden auch Versuche mit Äpfelsäure und Milchsäure (α -Oxypropionsäure) und den K-Salzen dieser Säuren angestellt. Das Resultat war aber negativ, indem weder eine direkte Kolloidbildung noch eine Bildung von Koagulat eintrat. Diese beiden Säuren und ihre K-Salze zeigen auch keine Schutzwirkung auf reine Hg-Sole.

d) Schütteln von Hg mit verdünnten Lösungen von schützenden Nicht-elektrolyten.

Harnstoff⁶⁾. Mit Harnstofflösungen wurden auch Hg-Sole erhalten. Die günstigste Konzentration lag bei etwa 0,01 Proz. (1,67 Millimol pro Liter), und sowohl bei kleineren als bei größeren Konzentrationen nahm die Kolloidbildung ab, um bei 0,001 Proz. bzw. 0,5 Proz. praktisch auszubleiben.

Bei 15 Minuten Schütteln von Hg mit 200 ccm 0,01 prozentiger Harnstofflösung entstand ein grau gefärbtes Kolloid, das wesentlich stärker als bei $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$, aber doch in etwa 10 cm Schichtdicke schwach durchsichtig war. Die Leitfähigkeit der Harnstofflösung war $1,51 \cdot 10^{-6}$, die des Kolloides $1,29 \cdot 10^{-6}$, also 14,6 Proz. niedriger. Das Sol war relativ grobdispers. Die Stabilität war auch eine ziemlich (auf Tage) beschränkte.

Gelatine⁷⁾. Die ersten Versuche wurden durch Schütteln bei Zimmertemperatur (18°) mit Lösungen verschiedener Stärke ausgeführt. Als Resultat ergab sich, daß bei Gelatinegehalten von 0,0001 bis etwa 0,0025 Proz. ein wenig

⁶⁾ Harnstoff übt in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 1 Proz. eine ziemlich starke Schutzwirkung gegen die spontane Koagulation reiner Hg-Sole aus. Die harnstoffhaltigen Sole sind jedoch fast ebenso elektrolytempfindlich wie die reinen Sole, außerdem fängt der Harnstoff an, sich nach einiger Zeit allmählich zu zersetzen, und das disperse Hg wird teilweise, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Sauerstoff aus der Atmosphäre, chemisch angegriffen.

⁷⁾ Alle Gelatinelösungen wurden von Gelatine bereitet, die mindestens wochenlang in oft gewechseltem Leitfähigkeitswasser ausgewaschen war.

Kolloid sich bildete, das als eine sehr schwache graue Trübung und einzelne im Ultramikroskope wahrnehmbare Teilchen sichtbar war. Die Menge war jedoch nur unbedeutend größer als bei den Versuchen mit reinem Wasser. Gleichzeitig wurde aber die Oberfläche des Quecksilbers wie beschmutzt. Mit steigendem Gelatinegehalt von etwa 0,005 Proz. an bis etwa 0,02 Proz. nahm dieser Belag zu beträchtlichen Mengen von grauschwarzen, schwämmigen Bildungen zu, die aus einem Quecksilber-Gelatinegel oder Koagulat bestanden. Wurden Gelatinelösungen, die stärker als ca. 0,02 Proz. waren, benutzt, verschwanden diese Bildungen ziemlich bald, und das Hg wurde statt dessen schnell in größere und kleinere, hauptsächlich makroskopische Tropfen, die nicht wieder spontan zusammenflossen, zerlegt. Bei sehr hohem Gelatinegehalt (ca. 0,07 bis 0,05 Proz.) entstand nur ein zusammenhängender zäher Teig von Hg-Tropfen.

Ueber die Ursache, weshalb bei höheren Gelatinekonzentrationen sich keine merklichen Mengen von dem obengenannten Koagulat bildeten, wird unten in dem Abschnitte über die Natur der mechanischen Kolloidsynthese Näheres mitgeteilt.

Wurden die Gelatinelösungen mit kleinen Mengen von an sich nur sehr schwach oder gar nicht schützenden Elektrolyten, wie z. B. KNO_3 , Essigsäure, KCl , NaCl , KOH , K_2SO_4 , CuSO_4 , versetzt, so war keine wesentlich stärkere Kolloidbildung bei Zimmertemperatur zu beobachten. Auch eine Steigerung der Temperatur bis nahe 100° hatte keine Wirkung, vorausgesetzt, daß die Lösungen genügend frei von Elektrolyten waren. Erst nach längerem Schütteln in möglichst heißen Lösungen trat eine deutliche, sogar ziemlich starke Kolloidbildung ein, was sicher durch das aus der Glasflasche ausgelöste Alkali bedingt war. Gleichzeitig hörte auch die Bildung von schwammigem Koagulat auf. Dieselbe Wirkung in heißen Lösungen hatte auch ein sehr geringer Zusatz von KOH , NH_3 , KCl oder anderen Elektrolyten (vgl. unten die Peptisation des Hg-Gelatinegels).

Bei Schütteln von Hg mit sehr reinen Gelatinelösungen tritt also fast keine direkte Solbildung ein. Daß aber eine Kolloidbildung stattfindet, zeigt die Entstehung des obengenannten schwämmigen Gels, und der Vorgang ist so zu erklären, daß die primär gebildeten kolloiden Primärteilchen von der Gelatine unmittelbar zu einem (reversiblen) Koagulat übergeführt werden. Reine Hg-Sole werden nämlich

von Gelatinelösungen gewisser Konzentrationen reversibel ausgeflockt.

Von Interesse war es daher, die Eigenschaften und speziell die Peptisierbarkeit dieses Koagulats etwas näher zu untersuchen.

Wurde das Koagulat mit Leitfähigkeitswasser sorgfältig ausgewaschen und danach in einem Achatmörser gepreßt, so wurde ein Teil des Quecksilbers, das in Gestalt von größeren Einschließungen vorhanden war, als blanke Tropfen ausgepreßt. Gleichzeitig ging das ursprünglich dunkelgraue, schwammige Koagulat in fast reinschwarze, zähe und glatte Blätter mit der Konsistenz von gegerbter Gelatine oder Kautschuk über. Peptisation trat nicht ein. Wurde das Koagulat dagegen zwischen den Fingern gerieben, so ging es in einen schlüpfrigen Brei über, der sich in Wasser zu einem braunschwarzen Sol auflöste. Daß aber in diesem Falle die Zuführung von Elektrolyten zusammen mit der Erhöhung der Temperatur eine ausschlaggebende Rolle spielt, zeigte der negative Erfolg bei Benutzung von Gummifingern. Ebenso bewirkte energisches Schütteln des Koagulats mit Hg und Leitfähigkeitswasser oder reinen, schwachen Gelatinelösungen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur — auch in siedenden Lösungen⁸⁾ — keine Peptisation, und zugesetztes Kolloid wurde sogar schnell von dem Koagulat adsorbiert. Die Versuche wurden daher darauf eingestellt, eine spontane Auflösung durch Elektrolytenzusätze und Erhöhung der Temperatur hervorzubringen.

Versuche, eine Peptisation des Koagulats in Elektrolytenlösungen bei Zimmertemperatur zu bewirken, waren nur bei den Alkalihydraten erfolgreich. Es waren aber ziemlich starke Konzentrationen notwendig. So trat bei 18° spontane Peptisation erst in $5 \cdot 10^{-2}$ n KOH-Lösung ein. Bei erhöhter Temperatur genügten aber immer kleinere Konzentrationen, bei 50° ca. $5 \cdot 10^{-4}$ n, bei 80° $4 \cdot 10^{-5}$ n und bei 100° schon $3 \cdot 10^{-6}$ n.

Die Wirkung anderer Elektrolyten fing dagegen erst bei 35 bis 40° an, und die notwendigen Konzentrationen schwankten zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ n. Mit steigender Temperatur nahm aber die peptisierende Wirkung für alle Elektrolyten stark zu, und bei 100° war von allen untersuchten Elektrolyten, wie z. B. KCl, NaCl, BaCl₂, CuSO₄, (H₄N)₂SO₄, NH₃, HCl, HNO₃ und Essigsäure, in Normalität gerechnet das für Peptisation notwendige Minimum der

Konzentration fast das gleiche, 2 bis $3,5 \cdot 10^{-6}$, also innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe wie von KOH.

Auch eingetrocknetes Koagulat ließ sich gut peptisieren.

Alle die obenbeschriebenen Versuche waren mit 20 ccm der Elektrolytenlösungen und ca. 0,1 g eines Koagulats, das mit 0,01prozentiger Gelatinelösung hergestellt war, ausgeführt. Die Stabilität der Sole war aber eine sehr geringe, besonders wenn die Peptisation bei hoher Temperatur erfolgte, und Koagulation setzte in der Regel schon nach ein paar Stunden ein. Wurde die Peptisation bei Anwesenheit von etwa 0,005 bis 0,01 Proz. Gelatine ausgeführt, ließen sich aber ziemlich stabile Sole (besonders mit Alkalihydrat) erhalten; die notwendigen Elektrolytenmengen waren jedoch in diesem Falle nicht unbedeutend höher.

Um ein möglichst elektrolytenfreies, einigermaßen stabiles Sol auf diesem Wege zu erhalten, wurde Hg mit 200 ccm 0,01 Proz. Gelatinelösung während 15 Minuten bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt, wobei reichliche Mengen von schwammigem Koagulat entstanden. Danach wurde das Schütteln bei 95 bis 100° fortgesetzt. Nach einer Weile trat vollständige Peptisation durch das aus der Glasflasche herausgelöste Alkali ein. Das Kolloid war in einer Schichtdicke von weniger als 1 cm vollkommen undurchsichtig. Die Leitfähigkeit betrug $4,06 \cdot 10^{-6}$, während die einer ebenso behandelten Gelatinelösung $6,08 \cdot 10^{-6}$ war, was also einer Adsorption von 33,5 Proz. entsprach.

Die Farbe des Sols, besonders wenn die größeren Teilchen sedimentiert waren, war in der Durchsicht rötlich braun. In dem nicht sedimentierenden Teil des Sols trat erst nach etwa 10 Tagen Koagulation ein. Das sich allmählich absetzende Sediment war aber schon früher wieder in ein Koagulat übergegangen, das jedoch in einer sehr verdünnten KOH-Lösung bei mäßiger Erwärmung zum größten Teil peptisiert wurde.

3. Mechanismus der mechanischen Kolloidsynthese.

Bei der Spritzmethode kann man sich die Kolloidbildung kaum in anderer Weise zustandekommend denken als teils durch ein spontanes Zerreißen des austretenden Hg-Strahles und teils und hauptsächlich durch eine Zersplitterung von größeren Tröpfchen gegen die Wände des benutzten Gefäßes⁹⁾. Da bei dem letzten Vorgang

⁸⁾ Bei Kochen in reinem Wasser quoll das Koagulat nur ein wenig auf.

⁹⁾ Vgl. die Homogenisierung von Milch.

eine Arbeit gegen die Kapillarkräfte zu leisten ist, wird die äußerst geringe quantitative Ausbeute leicht erklärlich. Nach den bisherigen Ansichten sollte auch der Mechanismus beim Schütteln eine Zersplitterung von Tropfen sein. Wäre dies der Fall, so ist doch der unvergleichbar größere Erfolg der Schüttelmethode kaum zu erklären. Allem Anschein nach spielt sich aber hier ein anderer Vorgang ab.

Schüttelt man eine Flasche mit Hg und Wasser, so bilden sich in dem Hg eine Menge von Wasser- (evtl. auch Luft-)blasen¹⁰⁾. Wird die Flasche schnell stillgehalten, so sieht man deutlich, daß diese Blasen rasch zur Oberfläche des Hg aufsteigen, wo sie von einer immer dünner werdenden Hg-Schicht umgeben werden. Schließlich platzt die äußerst dünne Haut wie eine Seifenblase explosionsartig in feine Tröpfchen. Die größten Tröpfchen sind übrigens makroskopisch sichtbar und werden mehr als zentimeterhoch über das Niveau der Blase im Dispersionsmittel hinausgeschleudert. Da bei dem Zerspringen von dünnen Häuten in Tropfen die Arbeit von den Kapillarkräften und nicht gegen dieselben geleistet wird, ist eine bedeutend stärkere Kolloidbildung bei Schütteln als bei Spritzen zu erwarten, vorausgesetzt, daß solche Bedingungen vorhanden sind, die eine Wiederver-schmelzung der Teilchen mit dem nicht dispersen Hg verhindern können.

Um diese Ansicht experimentell zu verifizieren, wurden folgende Versuche angestellt:

In das Kölbchen C (Fig. 1) wurde Hg bis zu 2 cm Höhe gegossen und über das Hg 2,5 · 10⁻³ n K₃-Zitrat-Lösung. Durch das Glasrohr d, dessen Mündung e 1,3 mm lichte Weite hatte und das in dem Hg bis nahe an den Boden des Kölbchens hineinragte, wurde Zitratlösung, die in den Trichter a eingefüllt wurde, in das Hg ausgepreßt. Dabei bildeten sich ca. 2 bis 10 mm große Tropfen von Zitratlösung, die schnell zur Oberfläche des Hg aufstiegen und dort sich mit dünnen Hg-Häutchen bedeckten, die nach und nach zersprangen. Die in b überfließende Zitratlösung wurde wieder in a eingefüllt. Die totale Menge der Zitratlösung war 200 ccm. Schon nach weniger als einer Minute war die Kolloidbildung sichtbar, und nach 10 Minuten hatte sich ein zwar ziemlich schwaches und durchsichtiges, aber deutlich gelbbraun gefärbtes Sol gebildet. Im

Ultramikroskope zeigten sich zahlreiche lebhaft bewegliche Teilchen, und in dem Gefäße b sammelte sich außerdem ein kleiner Bodensatz von größeren Teilchen. Eine Analyse der Lösung nach kolorimetrischer Methode zeigte einen Gehalt von 0,5 mg Hg pro 200 ccm Lösung an.

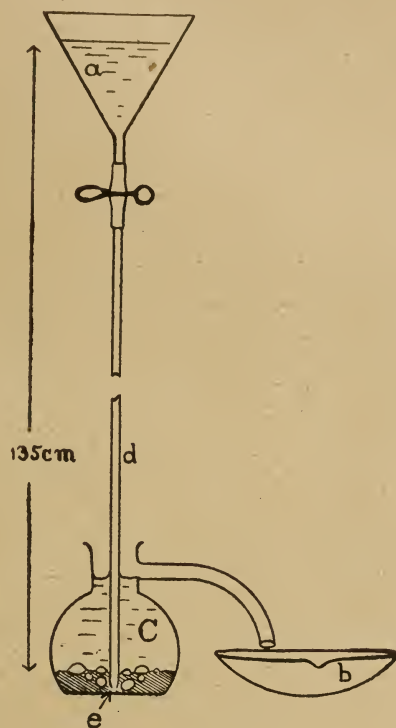


Fig. 1

Danach wurde das Gefäß C gegen C₁ ausgetauscht (Fig. 2) und das Rohr d₁ durch a₁ mit Hg gefüllt. Die Ausflußöffnung e₁, die in diesem Falle in der Zitratlösung ausmündete, hatte einen Durchmesser von 0,135 mm und war so gerichtet, daß die Wand des Gefäßes C₁ von dem Hg-Strahle, der eine Geschwindigkeit von ca. 3,5 Meter pro Sekunde hatte, getroffen wurde. Nach 10 Minuten ununterbrochener Ausströmung von Hg war eine leichte Opaleszenz sichtbar, die nach 30 Minuten Versuchsdauer in eine schwache, aber deutliche Trübung übergegangen war. Im Ultramikroskope zeigten sich Teilchen, die weniger beweglich und also größer als in dem vorigen Versuche waren. Die Konzentration war auch viel niedriger. Kolorimetrisch wurde der Gehalt auf höchstens 0,15 mg pro 200 ccm geschätzt.

Trotzdem an „Intensität“ der letzte Versuch der Spritzmethode bei höherem Drucke sicher viel näher kommt als der erste der Schüttel-

¹⁰⁾ Die Anwesenheit von Luft ist aber keineswegs notwendig, und die „Schüttelsynthese“ gelingt fast ebenso gut in Flaschen, die ganz mit Flüssigkeit gefüllt sind.

methode, ist, wenn man gleich lange Versuchszeiten betrachtet, die dispergierte Hg-Menge in dem ersten Versuche mindestens zehnmal größer als in dem zweiten. Es ist daher kaum zu bezweifeln, daß die starke Kolloidbildung bei Schütteln durch das Zerspringen dünner Lamellen bedingt ist, und daß das Zersplittern von Tropfen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

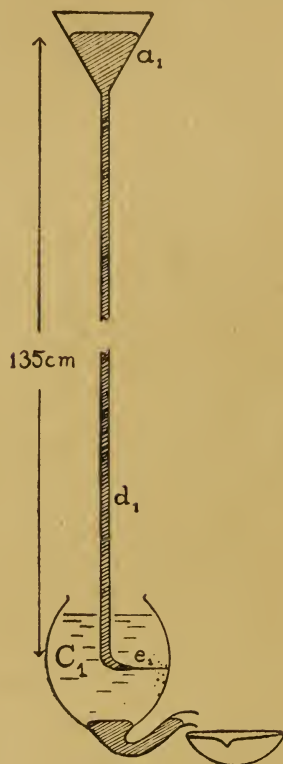


Fig. 2

Bei dieser Auffassung ist es auch leicht erklärlich, daß beim Schütteln von Hg mit Gelatinelösungen, die stärker als ca. 0,02 Proz. sind, die Bildung eines höherdispersen Hg-Gelatine-Gels ausbleibt. Das Hg teilt sich ja sehr bald in so kleine Tropfen, die nicht wieder zusammenfließen, auf, daß (wegen der hohen Kapillaritätskonstante des Hg) die Bildung von Einschlüssen von Gelatinelösung in dem Hg unmöglich wird und folglich keine dünnen Lamellen entstehen können.

Eine notwendige Bedingung für eine erhebliche Kolloidbildung auf mechanischem Wege scheint mir aber außerdem die Anwesenheit eines Stoffes oder eines Elektrolytenions zu sein, das eine starke Schutzwirkung gegen Koagulation — wenigstens eine irreversible —

ausübt, oder das den Teilchen oder dem Koagulat die Fähigkeit nimmt, von dem nicht dispergierten Hg unter Verschmelzung aufgenommen zu werden. Ist dies nicht der Fall, so kann die Lebensdauer eines Teilchens ja nur eine sehr kurze sein, und eine erhebliche Vermehrung der Zahl der Teilchen wird unmöglich, auch wenn immer neue Teilchen entstehen, was wahrscheinlich unabhängig von den dem Dispersionsmittel zugesetzten Stoffen geschieht. Daß z. B. dem Kaliumzitrat oder H_4NCl eine „spezifische dispergierende Wirkung“ zuzuschreiben wäre; scheint mir höchst unwahrscheinlich, da ja eine erhebliche Kolloidbildung nur bei Anwesenheit von stark schützenden Stoffen eintritt. Die kleinen Schwankungen der Kapillaritätskonstante des Hg gegen die wässrigen Lösungen können auch vollkommen außer Acht gelassen werden¹¹⁾. Eine scheinbare Ausnahme liegt jedoch bei Kaliumtartrat — das reine Hg-Sole nicht merklich schützt — vor. In diesem Falle ist jedoch die relativ starke Kolloidbildung wohl dadurch zu erklären, daß das Weinsäureion des Tartrates die Verschmelzung der Teilchen mit dem nicht dispergierten Hg verhindert, was um so wahrscheinlicher ist, als die Säure selbst trotz ihrer koagulierenden Wirkung diese Eigenschaft in ausgeprägtem Maße besitzt¹²⁾.

II.

Thermische Dispersionsmethode.

Kolloidbildung ist auch zu erwarten, wenn man heißen Quecksilberdampf in Wasser einleitet. Einige Vorversuche zeigten auch, daß dies tatsächlich der Fall war. Notwendige Bedingungen für ein gutes Resultat und für möglichst hohen Dispersitätsgrad waren jedoch große Ausströmungsgeschwindigkeit, wobei auch schnelle Abkühlung selbsttätig eintritt, und Ueberhitzung des Quecksilberdampfes. Um dies zu bewirken, wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 3). *a* ist eine Retorte aus echtem Porzellan, in deren Hals ein enges Rohr *b* aus geschmolzenem Quarz eingesetzt ist. Als Dichtung diente ausgeglühtes Asbestgarn, das mit Eisendraht fest umbunden war. Das freie Ende des in eine Spitze ausgezogenen Quarzrohres tauchte etwa 1 cm tief in das wassergefüllte Becherglas *c* hinein. Die Oeffnung des Quarzrohres hatte einen Durchmesser von

¹¹⁾ Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 184 ff. (Leipzig 1909).

¹²⁾ H. R. Procter u. Seymour-Jones, Journ. Soc. chem. Ind. 30, 404 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, 1720.

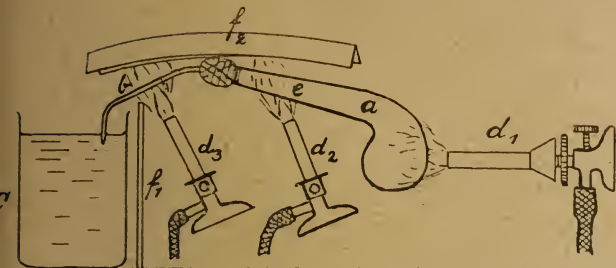


Fig. 3

0,5 mm. Um das Quecksilber in ein ruhiges und stoßfreies Sieden zu bringen, wurde die Retorte seitlich durch den Teclu-Brenner d_1 erhitzt. Um nicht nur eine Kondensation in dem Retortenhalse e und dem Rohre b zu verhindern, sondern sogar eine Ueberhitzung des Hg-Dampfes zu bewirken, wurden e und b durch die Brenner d_2 und d_3 teilweise glühend gemacht. f_1 und f_2 sind wärmeisolierende Asbestplatten.

In dieser Weise wurde leicht ein sehr gleichmäßiger Strom von überhitztem Hg-Dampf erhalten, der mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von ca. 160 Meter/Sekunde¹³⁾ in das Wasser eintrat, und der in den ersten Augenblicken, ehe das Wasser umgewirbelt war, das Aussehen eines intensiv braunschwarzen Rauchstrahles hatte. Ganz unerwartet war der sehr ruhige Verlauf des Kondensationsprozesses. Etwaiges Köchen oder Herumschleudern des Wassers trat gar nicht ein, und die Oberfläche des Wassers war beinahe ganz ruhig. Die Prozesse waren von einem scharfen Schwirren oder Pfeifen begleitet; nur wenn der Dampfstrahl eine verhältnismäßig sehr niedrige Geschwindigkeit hatte, ließ sich ein knatterndes Geräusch hören, wobei gleichzeitig die Kolloidbildung stark herabgesetzt wurde oder beinahe aufhörte.

Bei einem Versuche, der 3,5 Minuten dauerte, wurde 20,3 g Hg in 350 ccm Leitfähigkeitswasser, dessen Temperatur anfangs 14° und am Ende 17° war, überdestilliert. Neben einem schlammigen Bodensatz von 16,3 g Hg bildete sich ein starkes Kolloid, das fünfmal verdünnt in zentimeterdicker Schicht kaum durchsichtig war. In der Durchsicht war die Farbe des Sols ausgesprochen braunrot.

Die spezifische Leitfähigkeit des Sols war bei 18° $1,032 \cdot 10^{-6}$, diejenige des benutzten Wassers $0,845 \cdot 10^{-6}$.

¹³⁾ Diese Zahl wurde aus dem Öffnungsdurchmesser des Quarzrohres, der überdestillierten Hg-Menge, der Versuchszeit und der Dichte des Hg-Dampfes bei der durchschnittlichen Temperatur im Rohre b berechnet.

Die Stabilität des Sols war ziemlich gering. Schon nach 10 bis 15 Stunden war die braunrote Farbe verschwunden, und nach ein paar Tagen war das Sol fast vollständig und irreversibel koaguliert.

Registrierung b.

Thermisch hergestelltes Sol.

Das Sol wurde durch Einblasen von überhitztem Hg-Dampf während 8 Minuten in 1600 ccm Leitfähigkeitswasser hergestellt. Die Temperatur des Sols war während der Herstellung durchschnittlich 11° . Dem fertigen Sol wurde unmittelbar, um es gegen Koagulation zu schützen, soviel Gelatinelösung zugesetzt, daß der Gelatinegehalt 0,005 Proz. betrug. Sobald das Sol möglichst schnell auf die Temperatur des Konstantzimmers gebracht war, wurde mit der Registrierung, deren Verlauf in Tab. III, sowie graphisch in Fig. 7 wiedergegeben ist, angefangen.

Wie oben erwähnt, enthält das Sol 0,005 Proz. Gelatine, und es wurde daher untersucht, ob die Viskosität des Sols dadurch so stark verändert wurde, daß die Fallgeschwindigkeit der Teilchen merkbar beeinflusst wurde. Die Viskosität des „Restsols“ wurde daher im Vergleich mit reinem Wasser mit einem Durchflußviskosimeter, das in einem Wasserbad von konstant $12,90^\circ$ eintauchte, bestimmt, es zeigte sich aber, daß die innere Reibung des Sols derjenigen des Wassers vollkommen gleich war.

III.

Elektrische Dispersionsmethoden.

1. Zerstäubung durch Gleichstromlichtbogen.

Die erste elektrische Dispersionsmethode mit Wasser als Dispersionsmittel ist von Bredig¹⁴⁾ durch Benutzung des Gleichstromlichtbogens angegeben worden. Von Hg hat er aber nur grobe, sehr instabile und rasch sedimentierende Suspensionen erhalten.

Von Svedberg sind gleichwohl mit Gleichstromlichtbogen konzentrierte, stabile und braunrot gefärbte Hg-Hydrosole hergestellt worden. Svedberg benutzte dabei eine Hg-Fläche, die sich am Boden eines auswendig gekühlten, emaillierten Gefäßes aus Stahlblech befand, als Kathode. Die Anode war ein Eisenstab. Da Svedberg's Versuche zeigen, daß mit Gleichstromlichtbogen doch starke und stabile Hg-Hydrosole herstellbar sind und es sehr wahrscheinlich ist, daß die unbefriedigenden Resultate der älteren Versuche durch ungeeignete Versuchsbedingungen verursacht waren, wurden auch einige dergleichen Versuche angestellt. Es zeigte sich auch bald, daß bei angemessener Stromstärke und guter Kühlung sehr Hg-reiche

¹⁴⁾ G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 514 (1898); Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951; Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 127 (1900); G. Bredig, Anorganische Fermente (Leipzig 1901).

und stabile Sole leicht herstellbar sind. Die Versuchsanordnung war folgende:

Als die eine Elektrode diente ein aus einem Trichterrohr *b* (Fig. 4) austretender Hg-Strahl von 0,4 bis 0,8 mm Durchmesser. Die zweite Elektrode war die am Boden des Zerstäubungsgefäßes *a* ruhende Hg-Fläche. In der Regel wurde ein Gefäß von ca. 400 ccm Volumen verwendet, in einigen Fällen ein zwei Liter fassendes.

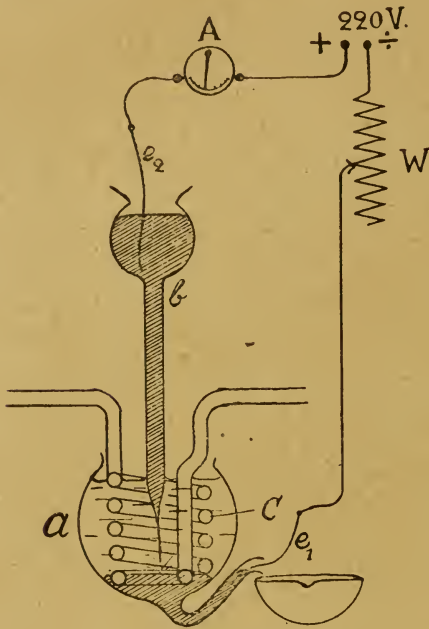


Fig. 4

Um die Zerstäubung bei einer bestimmten, gewöhnlich möglichst niedrigen und konstanten Temperatur ausführen zu können, wurde in das Dispersionsmittel die Glasrohrspirale *c* eingesetzt, durch welche nach Bedarf Eiswasser, warmes Wasser oder Dampf geleitet wurde. Ohne Kühlung stieg die Temperatur innerhalb weniger Minuten auf 50–60°. *e*₁ und *e*₂ sind Zuleitungsdrähte aus Platin, die durch das Ampere-meter *A* und den Widerstand *W* (30–40 Ohm) mit dem städtischen Stromnetz (220 Volt) verbunden sind. Vor jedem Versuche wurden das Quecksilber und alle Glasteile, die sämtlich aus Jenaer Glas bestanden, mit Leitfähigkeitswasser genau gewaschen. Als Dispersionsmittel wurde immer Leitfähigkeitswasser benutzt. Die Stromrichtung spielte keine wesentliche Rolle; die Zerstäubung schien jedoch ein wenig kontinuierlicher zu verlaufen, wenn die ruhende Quecksilberoberfläche die negative Elektrode war, und es wurde daher stets diese Strom-

richtung gewählt. Die Schwankungen der Stromstärke waren zwar ziemlich groß, aber durch stetiges Achtgeben auf das Amperemeter und angemessenes Senken oder Heben des Trichters *b* (mit der Hand) wurden dauernde Kurzschlüsse mit Abbrüchen vermieden und die Abweichungen von dem gewünschten Wert der Stromstärke (gewöhnlich $2\frac{3}{4}$ Amp.) in möglichst engen Grenzen gehalten. Um einen guten Wärmeaustausch mit der Glasspirale *c* und eine gleichmäßige und gewöhnlich möglichst niedrige Temperatur des Dispersionsmittels zu erhalten, wurde die Flüssigkeit oft mit einem Thermometer umgerührt.

Die Kolloidbildung spielte sich in der Weise ab, daß ein kurzer, mitunter flackernder Lichtbogen sich zwischen den Hg-Elektroden ausbildete, aus dem dunkle Wolken von Kolloid langsam hervorquollen, die sich freiwillig oder durch Umrührung in der Flüssigkeit verteilen. Ueber die Tröpfchenverteilung vgl. unten Registrierungen *c* und *d*.

2. Zerstäubung durch Entladungen hochgespannter Wechselströme.

Für elektrische Zerstäubung wurde auch die von Svedberg erdachte Methode mit oszillatorischen Funkenentladungen benutzt.

Unter Verwendung von sehr reinem Hg und Wasser und bei Einhaltung geeigneter Bedingungen, besonders einer genügend niedrigen Temperatur des den Lichtbogen umgebenden Wassers, gelang es auch ziemlich leicht Hg-Sole zu erhalten, die große Mengen hochdisperse Teilchen enthielten.

Für die Zerstäubung wurde als Stromquelle ein Induktorium *I* (Fig. 5) von 45 cm Schlag-

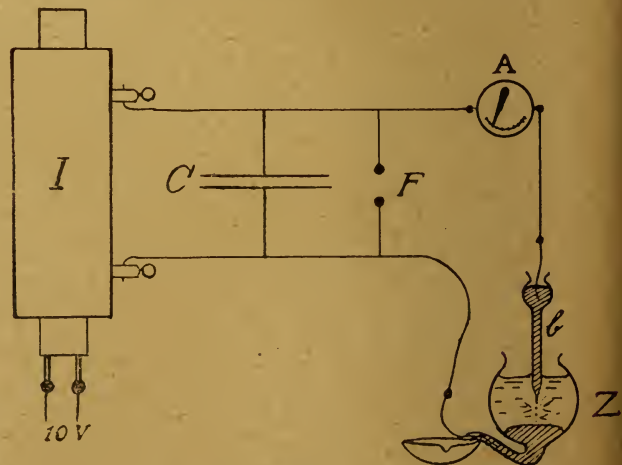


Fig. 5

weite und besonders starkem Draht in der Sekundärwicklung (von Hans Boas, Berlin) benutzt. Der primäre Stromkreis wurde von einer Akkumulatorbatterie mit 10 Volt Klemmspannung gespeist. Als Unterbrecher wurde ein Quecksilberstrahlunterbrecher mit intermittentem Strahl benutzt. Die Unterbrechungszahl wurde stets auf ca. 150 pro Sekunde geregelt.

Der Sekundärkreis war aus einer großen Leidener Flasche *C* (Kapazität = $6,4 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad), dem Hitzdrahtamperemeter *A* und dem Zerstäubungsapparat *Z* zusammengesetzt. Parallel der Kapazität wurde, um die Spannung kontrollieren und nach oben begrenzen zu können, eine Funkenstrecke *F* eingeschaltet. Die Länge der Funkenstrecke war 18 mm; die primäre Stromstärke wurde so geregelt (zwischen 6 und 8 Amp.), daß nur von Zeit zu Zeit einzelne Funken überschlagen.

Der Zerstäubungsapparat, in dem die Entladungen des Sekundärkreises stattfanden, wurde in drei Ausführungen benutzt. In der ersten Anordnung (I), die den Verhältnissen bei der Svedberg'schen Methode bei organischen Dispersionsmitteln am nächsten kommt, geschahen die Entladungen zwischen zwei Hg-Strahlen, die aus zwei gegen einander geneigten Röhren in das Dispersionsmittel austraten. Der kürzeste Abstand zwischen den Hg-Strahlen betrug ca. 1 mm. Die Entladungen waren von einem starken, knatternden Schall begleitet. Bei einer primären Stromstärke von 6 — 8 Ampere betrug diejenige des Sekundärkreises 0,20 — 0,25 Ampere.

Diese Anordnung und Art der Entladung erwies sich jedoch als weniger vorteilhaft, verglichen mit den unten beschriebenen Anordnungen II und III. Die zerstäubten Mengen wurden nämlich, wie einige Vorversuche zeigten, kaum größer, die Reinheit der Sole dagegen nicht eine derartig hohe wie bei II und III, und die Stabilität der Sole keineswegs größer. Die Anordnung I kommt daher im folgenden nicht weiter in Betracht. Statt dessen wurde genau dieselbe Einrichtung wie bei der Zerstäubung mit Gleichstrom benutzt (II). Der Trichter *b* (Fig. 5) wurde jedoch so hoch gehoben, daß der Hg-Strahl wenigstens 2,5 cm über der Hg-Fläche am Boden des Gefäßes sich in einzelne Tröpfchen zerteilt hatte, und die Entladungen geschahen in diesem Falle in Gestalt einer großen Zahl kleiner Funken, die sich zwischen den Hg-Tröpfchen bildeten, in die sich der Hg-Faden unmittelbar nach dem Austritt aus dem Rohre

nach Anlegung der elektrischen Spannung zerteilte. Das Funkenspiel war in diesem Falle von einem ziemlich schwachen knisternden Geräusch begleitet. Die Stromstärke in dem Sekundärkreise betrug in der Regel etwa 15 Milliampere.

Bei Versuchen mit kleineren Mengen oder von kürzerer Dauer und besonders, wenn sie bei konstanter Temperatur ausgeführt werden sollten, wurde eine dritte Anordnung (III) benutzt, wobei die Zerstäubung einfach in etwa 4,5 cm weiten und 14 cm langen Eprouvetten aus Jenaer Glas ausgeführt wurde. In diesem Falle war die eine Elektrode wie oben ein Hg-Strahl, die zweite ein in das Wasser tauchender Platindraht. Bei dem Platindraht fand jedoch keine Spur von Zerstäubung statt, diese geschah ausschließlich bei der Hg-Elektrode. Der Verlauf, die Stromstärke und der Effekt der Zerstäubung waren dieselben wie bei II. Im folgenden sind nur die Anordnungen II und III benutzt.

3. Die dispergierende Wirkung der elektrischen Zerstäubung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur des Dispersionsmittels. — Ueber die Natur der Kolloidsynthese.

Wie oben gezeigt, ist der dispergierende Effekt der mechanischen Spritzmethode äußerst gering. Derjenige der Schüttelmethode war dagegen bedeutend größer, indem bei geeigneten Zusätzen, wie Kaliumzitrat oder Gelatine, Kolloide erhalten wurden, deren Gehalt an Hg 0,42 bzw. 0,41 Proz. betrug.

Bei der thermischen Methode war der Effekt noch größer, und bei einer Versuchsdauer von nur einer Minute pro je 100 ccm des Dispersionsmittels betrug die Hg-Menge 1,15 Proz., und sicher sind noch höhere Konzentrationen erreichbar.

Die elektrischen Methoden führen auch zu sehr Hg-reichen Solen, bei Wechselstromzerstäubung zu solchen mit ca. 0,5 Proz. Hg, bei Gleichstromzerstäubung zu Solen mit mehr als 4 Proz. Hg, bei einer Versuchsdauer von 8 Minuten pro je 100 ccm Dispersionsmittel.

Solche Angaben der Menge des dispergierten Stoffes haben jedoch nur einen beschränkten Wert, wenn nicht das Kolloid auch hinsichtlich der Teilchengröße auf irgend eine Weise definiert ist. Erschöpfend sind Angaben der Konzentration nur, wenn eine Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen beigelegt ist. Da aber solche Bestimmungen bei ausgeprägt polydispersen Kolloiden, wie es alle die hier behandelten sind, mit sehr großem Aufwand

von Zeit und Arbeit verknüpft sind, wurden solche nur für einige repräsentative Sole ausgeführt und im übrigen nur teils der Gehalt M unmittelbar nach der Herstellung und teils die Menge m_s , die innerhalb 30 Minuten in einer Säule von 10 cm Höhe und 100 ccm Volumen bei 18° zum Boden sedimentiert, bestimmt. m_s besteht hauptsächlich aus größeren Teilchen und enthält alle, deren Halbdurchmesser größer als $1,4 \mu$ ist; $M - m_s$ enthält die Hauptmasse der kleineren Teilchen. Die Verhältnisse $\frac{M - m_s}{M}$ und $\frac{M - m_s}{m_s}$

geben also ein gewisse Auskunft über die relative Verteilung der Teilchengrößen.

Zerstäubung mit Gleichstromlichtbogen.

Die Intensität der Kolloidbildung ist natürlich von der Stromstärke abhängig und nimmt mit dieser zu. Mit wachsender Stromstärke wird auch der Lichtbogen stabiler und erlischt nicht so leicht. Gleichzeitig steigen aber die Schwierigkeiten, eine gute Kühlung zu bewirken, rasch an. Bei vorliegenden Versuchen zeigte sich eine Stromstärke von 2—4 Ampere am günstigsten. Die Zerstäubung war stark und verlief ruhig, und die gewünschte Temperatur konnte ziemlich gut eingehalten werden. Die Dauer der Zerstäubung ist selbstverständlich auch für die gebildete Kolloidmenge maßgebend, da es aber nicht beabsichtigt war, möglichst konzentrierte Sole zu erhalten, wurde gewöhnlich eine Versuchsdauer von mehr als 30 bis 45 Minuten bei ca. 300 ccm Dispersionsmittel nicht überschritten.

Von ganz besonderer Bedeutung für die Eigenschaften der Sole ist die Temperatur ϑ des Dispersionsmittels während der Zerstäubung. Der Einfluß der Temperatur macht sich schon in dem äußeren Aussehen der Sole unmittelbar bemerkbar, indem bei niedriger Herstellungstemperatur alle Sole (in geringer Schichtdicke) in der Durchsicht ausgeprägt rotbraun gefärbt waren, aber bei steigender Temperatur an Farbenintensität abnahmen, um bei über ca. 45° rein grau zu werden. Gleichzeitig wurden die Sole, bei gleichbleibendem oder sogar steigendem Hg-Gehalt, immer durchsichtiger.

Das rein quantitative Resultat, d. h. der Hg-Gehalt der Sole, ist auch von der Herstellungstemperatur stark abhängig, wie aus Tabelle I hervorgeht.

Alle Sole sind in dem S. 130 beschriebenen Apparat hergestellt. Die Stromstärke wurde möglichst nahe $2\frac{3}{4}$ Ampere gehalten. Die

Tabelle I.

Nr.	ϑ°	Pro 100 ccm Sol Hg in g			$M - m_s$	$M - m_s$
		m_s	$M - m_s$	M	m_s	M
1	+11	0,1207	2,7420	2,8627	22,7	0,9579
2	25	0,1719	3,8208	3,9927	22,2	0,9575
3	40	0,2180	3,8845	4,1025	17,8	0,9468
4	65	0,3874	4,012	4,3994	10,4	0,9120
5	84	0,5515	4,185	4,7365	7,6	0,8836
6	100	0,6203	2,1485	2,7688	3,5	0,7760

Zerstäubung geschah in 300 ccm Leitfähigkeitswasser während 30 Minuten. Bei Nr. 1 wurde, um eine möglichst niedrige Temperatur des Dispersionsmittels zu erhalten, ein rascher Strom von Eiswasser durch die Glasspirale c (Fig. 4) geleitet und bei Nr. 2—5 Wasser von 15° bis etwa 90° . Bei Nr. 6 wurde 110° -iger Wasserdampf benutzt, und es befand sich in diesem Falle das ganze Sol während der Zerstäubung in kochender Bewegung. Unmittelbar nach der Herstellung wurde den Solen unter kräftiger Umrührung eine Temperatur von 18° beigebracht, wonach 100 ccm zur Analyse herausgenommen wurden. Das Hg wurde gravimetrisch als HgS bestimmt, jedoch mit Ausnahme der Quantität m_s bei Nr. 3—6, die direkt als Hg gewogen wurde.

Zerstäubung mit Wechselstrom.

Die Zerstäubung wurde mit der Anordnung III (S. 131) ausgeführt. Bei Nr. 7, Tabelle II war die Epruvette in Eis, bei 8—12 in Wasserbäder eingesetzt, wovon das letzte durch elektrische Heizung zum Sieden gebracht war. Die Menge des Dispersionsmittels war 105 ccm, die Versuchsdauer 10 Minuten.

Um möglichst konstante Verhältnisse in dem Sekundärkreise zu erhalten, wurde immer derselbe Abstand 2,5 cm zwischen den Elektroden gewählt und in dem primären Kreis die Unterbrechungszahl konstant auf 150 pro Sekunde gehalten und die Stromstärke auf möglichst nahe 6 Ampere geregelt. Die Stromstärke in dem Sekundärkreise schwankte jedoch zwischen 12 und 16 Milliampere.

Das Aussehen der „Wechselstromsole“ war demjenigen der „Gleichstromsole“ fast gleich, sie waren aber dem geringeren Hg-Gehalte entsprechend viel durchsichtiger. Die rotbraune Farbe verschwand auch hier bei einer Herstellungstemperatur zwischen 40° und 55° . Das quantitative Resultat ist in Tabelle II wiedergegeben. m_s für 8—12 wurde als Hg, m_s für 7 und $M - m_s$ stets als HgS bestimmt.

Tabelle II.
Zerstäubungen mit Wechselstrom.

Nr.	ϑ°	Pro 100 ccm Sol Hg in g			$M-m_s$	
		m_s	$M-m_s$	M	m_s	M
7	+3	0,287	0,184	0,471	0,64	0,39
8	20	0,291	0,166	0,457	0,57	0,36
9	40	0,252	0,191	0,443	0,76	0,43
10	55	0,340	0,197	0,537	0,58	0,47
11	78	0,216	0,190	0,406	0,88	0,47
12	100	0,096	0,088	0,184	0,92	0,48

Vergleicht man Tabelle I und Tabelle II miteinander, so springen mehrere Verschiedenheiten ins Auge.

In Tabelle I, welche die Zerstäubungen mit Gleichstrom umfaßt, die zunächst besprochen werden, wächst mit steigender Temperatur die Menge des dispergierten Hg nicht unbedeutend (mit Ausnahme von Nr. 6), indem sowohl $M-m_s$ als auch m_s zunimmt. Das Verhältnis $\frac{M-m_s}{M}$, besonders aber $\frac{M-m_s}{m_s}$, sinkt dagegen,

was auf einen stark abnehmenden Dispersitätsgrad deutet. Diese Erniedrigung der spezifischen Oberfläche geht ja auch daraus hervor, daß die rotbraune, von den kleinsten Teilchen herührende Farbe mit steigender Temperatur allmählich verschwindet, und daß die Sole oder richtiger Suspensionen, die bei 50° oder höherer Temperatur hergestellt sind, rein grau sind und übrigens immer durchsichtiger werden. Je höher die Herstellungstemperatur ist, um so schneller werden auch bei Sedimentationsversuchen die oberen Schichten des Sols vollständig entfärbt und Hg-frei. Am deutlichsten zeigen die beiden in Tabelle III wiedergegebenen Registrierungen, wo die Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen Teilchengrößen wiedergegeben sind, den Einfluß der Herstellungstemperatur auf den Dispersitätsgrad.

Registrierung c.

Zerstäubung mit Gleichstrom bei 9°.

Das Sol wurde in einem 2 Liter fassenden Gefäß hergestellt. Die Menge des Dispersionsmittels war 1600 ccm und die durchschnittliche Temperatur 9 bis 10°. Die Zerstäubungszeit war 30 Minuten, die Stromstärke ca. $2\frac{3}{4}$ Ampere.

Graphisch ist die aus diesen Daten berechnete Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen in den Kurven c, Fig. 7 und 8 wiedergegeben.

Registrierung d.

Zerstäubung mit Gleichstrom bei 50°.

Das Sol wurde in derselben Weise wie das unmittelbar vorhergehende hergestellt, die Temperatur des Dispersionsmittels war aber 49 bis 51°. Das Sol wurde unter kräftigem Umrühren möglichst schnell auf die Temperatur des Konstantzimmers abgekühlt.

Die aus diesen Daten berechnete Häufigkeitsverteilung ist in den Kurven d, Fig. 7 und 8 wiedergegeben.

Daß diese Verschiebung des Häufigkeitsmaximums gegen die größeren Teilchen hin durch einen Zusammentritt mehrerer bei der Zerstäubung primär gebildeten Teilchen zu Aggregaten bedingt ist, scheint bei Temperaturen, die sehr nahe 100° liegen, nicht ausgeschlossen oder unwahrscheinlich zu sein. Ist dies der Fall, so kann aber M nicht wachsen, sondern muß aller Wahrscheinlichkeit nach sinken, und $M-m_s$ muß jedenfalls abnehmen. Bei Nr. 6 ist auch tatsächlich eine bedeutende Erniedrigung sowohl in M als in $M-m_s$ eingetreten. Es mag jedoch erwähnt werden, daß ein solcher Zusammentritt der Teilchen nicht notwendig die einzige Ursache des niedrigen Hg-Gehaltes in Nr. 6 sein muß. Man kann sich ja auch, wenn man die Kolloidsynthese als einen thermischen Vorgang auffaßt (vgl. unten), vorstellen, daß bei einer Temperatur des Dispersionsmittels von nahe 100° die Zahl der primär gebildeten Teilchen herabgesetzt, die Dimensionen der einzelnen aber dadurch stark vergrößert werden, daß der Lichtbogen von einer relativ dicken Hülle von heißem Wasserdampf umgeben ist, und daß ferner eine bedeutende Menge der Teilchen so große Dimensionen erhält, daß sie schon während der Herstellung des Sols auf den Boden des Zerstäubungsgefäßes sinken und mit der [bei dieser Temperatur fast blanken]¹⁵⁾ ruhenden Hg-Elektrode verschmelzen. Zweifels- ohne wachsen auch die großen Teilchen auf Kosten der kleineren, da Quecksilber, wie A. Christoff¹⁶⁾ gezeigt hat, in heißem Wasser eine nicht unbedeutende Löslichkeit (als Dampf) hat.

Bei Temperaturen, die mehr von dem Siedepunkte des Wassers entfernt sind (in Tabelle I bei 84° und niedriger), ist es aber nicht möglich anzunehmen, daß die relative Dispersitäts- erniedrigung nur durch einen Zusammentritt mehrerer primär gebildeten Teilchen bedingt ist, da mit steigender Temperatur (11° bis 84°) sowohl M als auch $M-m_s$ zunehmen. Außerdem zeigte es sich aus Sedimentationsversuchen, daß in einem Sol, das bei 11° hergestellt war, aber nachher während 30 Minuten bei einer Temperatur von 50° gehalten wurde, der Dispersitätsgrad zwar ein wenig herabgesetzt, aber doch bedeutend höher als derjenige eines bei 50° hergestellten Sols war. Dieses war auch

¹⁵⁾ Vgl. S. 130.

¹⁶⁾ A. Christoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 346 (1908).

rein grau, jenes zeigte noch eine braunrote Farbe. Wird übrigens ein bei niedriger Temperatur hergestelltes Sol sogar während 30 Minuten auf 100° erhitzt, so ist immer noch der Dispersitätsgrad ganz wesentlich höher als derjenige des bei 100° hergestellten Sols.

Es ist also notwendig anzunehmen, daß die Teilchen mit steigender Temperatur des Dispersionsmittels schon primär größer werden, was aber schwer zu erklären wäre, wenn man die Kolloidsynthese als einen elektrochemischen oder elektrokinetischen Vorgang auffaßt. Nimmt man dagegen an, daß die Zerstäubung mit Gleichstrom ein thermischer Prozeß, eine Kondensation des im Lichtbogen verdampften Hg ist, so wird der Gang der Werte in Tabelle I leicht erklärlich. Die Durchmesser der bei einer Kondensation gebildeten Tröpfchen müssen ja von der Abkühlungsgeschwindigkeit, d. h. von der Temperatur des Dispersionsmittels abhängen. Ist die Temperatur eine niedrige, so werden die Teilchen relativ klein, ist sie eine höhere, so begünstigt die dadurch verursachte langsamere Abkühlung das Anwachsen der Teilchen, und es ist fast zu erwarten, daß sowohl M als auch $M - m_s$ und m_s größer werden. Daß die Gleichstromzerstäubung ein thermischer Vorgang ist, erscheint um so wahrscheinlicher, als es ja gelingt, Kolloide ähnlicher Beschaffenheit durch Einblasen von heißem Hg-Dampf in Wasser herzustellen, wie Kap. 1, 3 gezeigt wurde. Ob man mit Beans und Eastlack¹⁷⁾, die auch die Bredig'sche Kolloidsynthese (Au, Pt) als einen thermischen Vorgang auffassen, außerdem die Anwesenheit oder gleichzeitige Bildung von kleinen Mengen gewisser Elektrolyten annehmen muß, um stabile Sole erhalten zu können, ist eine sekundäre Frage, welche die Stabilität des Kolloides und nicht dessen Bildung berührt.

Betrachtet man dagegen Tabelle II, welche sich auf die mit Wechselstrom hergestellten Sole bezieht, so läßt sich kein deutlicher, von der Temperatur abhängiger Gang der Werte erkennen; die zerstäubten Mengen, wenigstens $M - m_s$, sind ja mit Ausnahme von Nr. 12 ($\phi = 100^{\circ}$) — wo wahrscheinlich eine Koagulation oder übrigens dieselben Umstände wie bei dem „Gleichstromsol“ Nr. 6, Tabellé I, eine Erniedrigung des Hg-Gehaltes des Sols verursachen — innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Daß der Dispersitätsgrad der Wechselstromsole

jedoch mit steigender Temperatur abnimmt, geht aus dem allmählichen Verschwinden der rotbraunen Farbe, dem Aussehen der Sole im Ultramikroskop usw. deutlich hervor. Ob die Ursache darin liegt, daß sich größere Teilchen bei höherer Temperatur schon primär bilden oder die Dispersitätserniedrigung teilweise oder sogar ausschließlich eine rein sekundäre Wirkung der Temperaturerhöhung ist, gegen welche die mit Wechselstrom hergestellten Sole bedeutend empfindlicher sind als die mit Gleichstrom zerstäubten, ließ sich nicht sicher entscheiden, und einen direkten Schluß auf die Natur der Kolloidsynthese in diesem Falle läßt sich aus Tabelle II nicht ziehen. Die Entladungsform ist aber hier eine andere als bei der „Gleichstromzerstäubung“. In der ursprünglichen Svedberg'schen Kolloidsynthese ist diese, wie Svedberg¹⁸⁾ trotz erheblicher Schwierigkeiten gezeigt hat, in der Regel eine oszillatorische. In den Anordnungen II und III (S. 131), die ich benutzt habe, ist aber ein großer Ohm'scher Widerstand eingeschaltet, und die Schwingungen müssen daher sehr stark gedämpft werden, oder die Entladungsform wird sogar intermittent.

Bei diesen Entladungsarten ist aber eine thermische Auffassung der Dispergierungsprozesse keineswegs ausgeschlossen, trotzdem die bei verschiedenen Temperaturen zerstäubten Hg-Mengen annähernd konstant sind. Nach jeder Schwingungsperiode bzw. Einzelentladung muß nämlich eine relativ lange Periode folgen, während der die Stromstärke gleich Null ist, und es scheint nicht unwahrscheinlich, daß in dieser Periode das Hg, das in der Entladungsperiode verdampft wurde, vollständig kondensiert wird, auch wenn die Temperatur des Dispersionsmittels eine ziemlich hohe ist. Als eine mitwirkende Ursache zu einer vollständigen Kondensation kann man sich auch vorstellen, daß die die Entladungen begleitenden mechanischen Kräfte die Hg-Tropfen, zwischen denen die Entladung geschehen ist, voneinander wegschleudern, wodurch die Wahrscheinlichkeit, daß eine folgende Entladung durch den vielleicht noch nicht vollständig kondensierten Dampfkanal des vorigen Funkens stattfindet, sehr verringert wird. Verläuft die Kolloidbildung in einer dem oben skizzierten Gedankengang entsprechenden Weise, so ist aber zu erwarten, daß die zerstäubte Menge des Hg von der Temperatur unabhängig ist oder nur sehr wenig

¹⁷⁾ Beans u. Eastlack, Journ. Amer. chem. Soc. 37 [2], 2667 (1915).

¹⁸⁾ The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Dresden 1909), 468 ff.

beeinflusst wird, und ferner daß der Dispersitätsgrad des durch Vergasung und darauf folgende Kondensation dispergierten Hg bei der Wechselstromzerstäubung höher ist als bei der Gleichstromzerstäubung (bei gleicher Temperatur des Dispersionsmittels). Eine Hg-Menge, die von einer großen Zahl sowohl bezüglich der Zeit als des Raumes voneinander getrennter Entladungen von kurzer Dauer vergast wird, muß ja zweifelsohne viel schneller kondensiert werden als eine gleichgroße Menge Hg-Dampf, die sich an der Trennungsfläche zwischen einem kontinuierlichen Lichtbogen und dem Dispersionsmittel befindet. Daß bei gleicher Herstellungstemperatur der Dispersitätsgrad in den Wechselstromsolen, wenn man die höchstdispersen Anteile berücksichtigt, tatsächlich auch ein bedeutend höherer ist als in den Gleichstromsolen, geht aus der in Tabelle III und Fig. 7 wiedergegebenen Registrierung hervor.

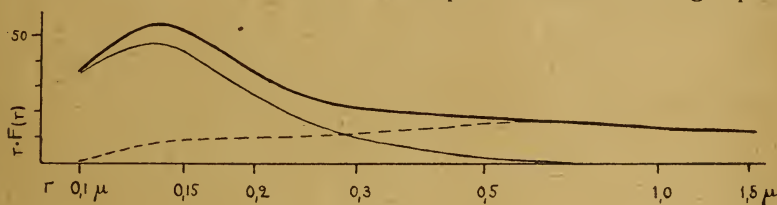


Fig. 6

Registrierung e.

Zerstäubung mit Wechselstrom bei 90°.

Das Sol wurde unmittelbar nacheinander in vier Portionen hergestellt. Jedesmal war die Menge des Dispersionsmittels 400 ccm und die Temperatur durchschnittlich 90°. Nach Beendigung jeder Zerstäubung, die 20 Minuten dauerte, wurde dem Sol, um es zu stabilisieren, 0,005 Proz. Gelatine zugesetzt. Während der Herstellung einer neuen Solquantität wurden die schon hergestellten Anteile in einem Gefäße mit motorbetriebem Umrührer aufbewahrt, um das Absetzen der gröberen Teilchen möglichst zu verhindern. Nachdem die nötige Menge hergestellt war, wurde sie rasch auf die Temperatur des Konstantzimmers gebracht und in den Sedimentationszylinder des Registrierungsapparates übergeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III und die aus diesen Daten berechnete Häufigkeitsverteilung durch die e -Kurven in Fig. 7 und 8 wiedergegeben.

Daß aber außerdem von den Entladungen hervorgerufene mechanische Kräfte zur Bildung des Kolloides — und hauptsächlich des niedrigdispersen Teiles — beitragen, scheint unzweifelhaft, da aus dem Gebiete, wo die Funken überschlagen, sowohl kleine Kolloidwolken wie auch für das unbewaffnete Auge sichtbare kleine Hg-Tropfen explosionsartig herausgeschleudert werden. Eine Stütze hierfür geben außerdem sowohl die niedrigen Werte des Ver-

hältnisses $\frac{M-m_s}{m_s}$ in Tabelle II, verglichen mit den entsprechenden Zahlen in Tabelle I, als auch die Häufigkeitsbestimmungen der Teilchengrößen (Fig. 7), welche ja die Anwesenheit einer ganz bedeutend größeren Menge von sehr niedrigdispersen Teilchen in einem „Wechselstromsol“ als in einem bei derselben Temperatur hergestellten „Gleichstromsol“ (Fig. 7) zeigen.

Diese Wirkung mechanischer Kräfte bei der elektrischen Kolloidsynthese nach Svedberg ist schon von C. Benedicks¹⁹⁾, der auch die Zerstäubung als einen thermisch-mechanischen Prozeß auffaßt, betont worden. Von M. Kutscherow²⁰⁾ ist aber der Einwand erhoben worden, daß die durch mechanische Kräfte erzeugten Teilchen nur eine grobe Suspension bilden können, die sich an den kolloiddispersen Teil des Sols nicht kontinuierlich anschließen kann. Daß durch die mechanischen Kräfte hauptsächlich nur niedrigdisperse Teilchen her-

vorgebracht werden, also ganz nach der Auffassung von Kutscherow, halte ich auch für sehr wahrscheinlich, da es sich hier um Zersplitterung von Tropfen und nicht um ein Zerreißen von dünnen Lamellen handeln muß. Eine Diskontinuität in der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen, die teils mechanisch, teils thermisch — oder nach Kutscherow durch einen elektrochemischen Prozeß — entstehen, braucht aber dadurch keineswegs notwendig vorhanden zu sein.

Wird in Fig. 6 durch die gestrichelte Kurve die Häufigkeitsverteilung der mechanisch und durch die dünn ausgezogene Kurve diejenige der thermisch (bzw. nach Kutscherow's Auffassung) erzeugten Teilchen veranschaulicht, so erhält man durch Superposition als resultierende Häufigkeitskurve für das Sol die dick ausgezogene Kurve, welche der experimentell

¹⁹⁾ The Svedberg, Arkiv för mat., astr. o. fys., utg. af K. Svenska Vet.-Akad. 8, Nr. 17 (1912); Järnkongrets Annaler 1912, 80; Kolloidchem. Beih. 4, 229 (1913). — C. Benedicks, Koll.-Zeitschr. 11, 263 (1912).

²⁰⁾ M. Kutscherow, Koll.-Zeitschr. 11, 165 (1912).

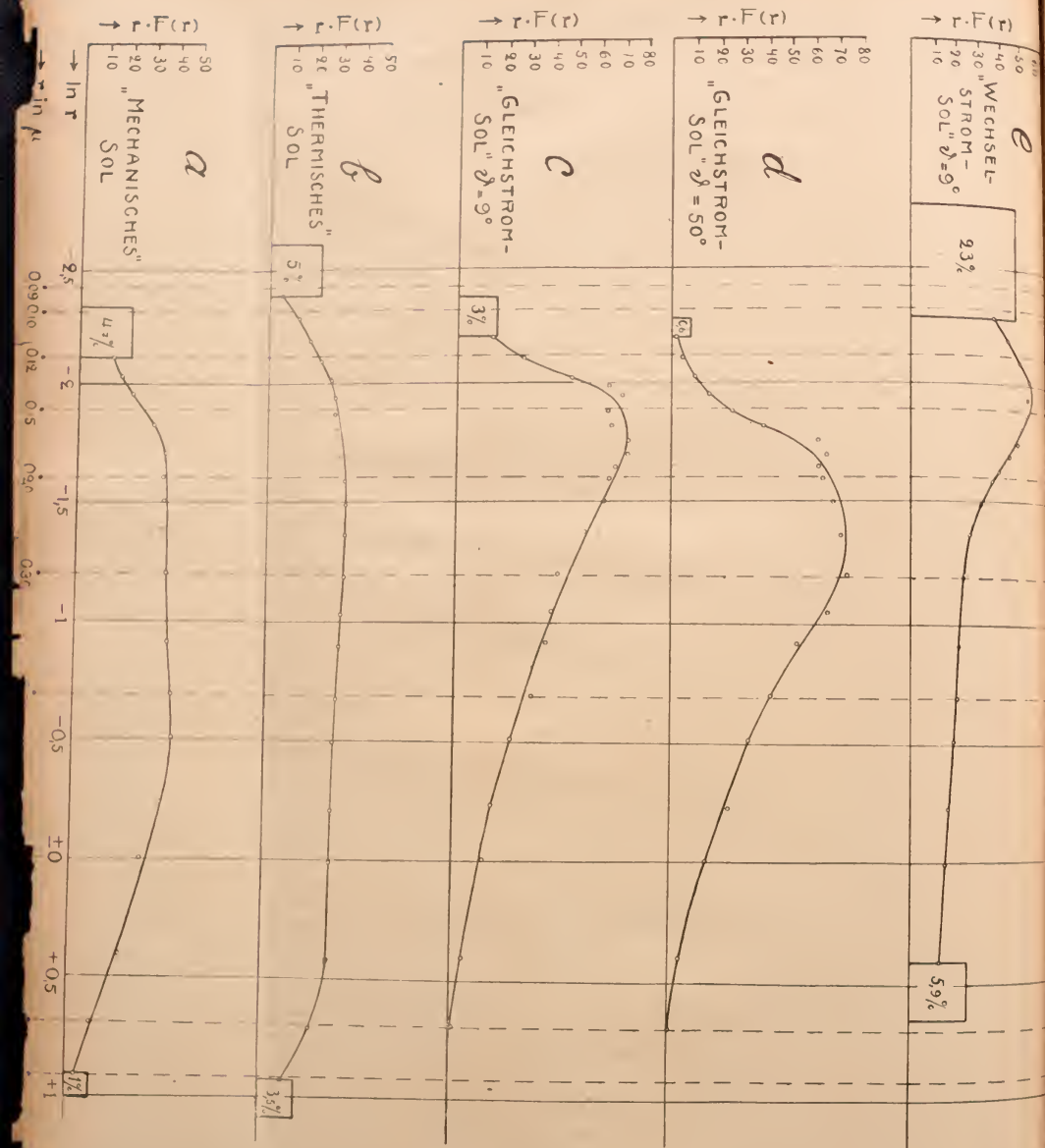


Fig. 7

Tabelle III.
Verteilungskurven von Hg-Hydrosolen.

Aquivalent- radius r	rF(r)*)				
	Reg. a	Reg. b	Reg. c	Reg. d	Reg. e
2,5	3,4	9,9	—	—	—
2,0	9,5	21,7	2,0	0,45	—
1,5	21,1	28,3	5,9	4,33	12,8
1,0	29,0	28,7	13,8	15,5	15,0
0,8	37,2	29,2	17,0	24,3	16,4
0,6	41,6	29,7	25,1	32,5	18,5
0,5	40,8	30,6	33,3	41,8	20,0
0,4	38,9	31,5	39,5	52,3	20,3
0,35	—	32,6	41,6	65,5	—
0,30	37,9	33,0	44,0	73,5	22,9
0,25	35,8	33,7	54,8	70,5	25,3
0,22	36,7	33,8	63,2	67,5	30,5
0,20	36,0	33,2	65,0	63,0	36,1
0,19	—	—	67,8	61,1	—
0,18	36,9	30,8	72,8	64,6	44,4
0,17	—	—	73,0	60,7	48,7
0,16	31,9	29,2	65,6	38,1	50,0
0,15	—	28,6	67,4	25,2	54,0
0,145	—	—	67,3	—	—
0,14	22,7	28,5	70,6	15,5	54,1
0,135	—	—	65,2	—	—
0,13	17,7	26,8	49,9	9,9	55,8
0,12	13,9	22,4	29,2	4,1	50,0
0,11	—	17,4	16,5	1,3	43,3
0,10	—	12,4	—	—	36,5
0,09	—	4,4	—	—	—
	2,0 $\int_0^\infty F(r) dr = 1\%$	2,5 $\int_0^\infty F(r) dr = 3,5\%$	2 $\int_0^\infty F(r) dr = 0\%$	2 $\int_0^\infty F(r) dr = 0\%$	1,5 $\int_0^\infty F(r) dr = 5,9\%$
	0 $\int_0^0 F(r) dr = 4,7\%$ 0,12	0 $\int_0^0 F(r) dr = 5\%$ 0,09	0 $\int_0^0 F(r) dr = 3\%$ 0,11	0 $\int_0^0 F(r) dr = 0,65\%$ 0,11	0 $\int_0^0 F(r) dr = 23\%$ 0,10

*) Ueber die Bezeichnungen vgl. die Arbeit von Odén.

gefundenen Häufigkeitsverteilung für ein bei 9° hergestelltes „Wechselstromsol“ entspricht (Fig. 7, e). Diese ist für Teilchen mit Radien zwischen 0,1 und 0,5 μ vollkommen kontinuierlich, und das Aussehen des höchstdispersen Teiles des Sols im Ultramikroskop läßt auch keine Diskontinuität vermuten.

Aus Fig. 7 geht hervor, daß innerhalb des den Messungen zugänglichen Gebietes alle die untersuchten Typen von Hg-Solen nur ein einziges „Gewichtsmaximum der Teilchen“ in den im übrigen sehr kontinuierlich verlaufenden Kurven zeigen.

Für die elektrisch erzeugten Sole ist das Maximum stark ausgeprägt. Für die auf mechanischem oder rein thermischem Wege hergestellten Sole sind dagegen die Kurven von

einer abweichenden Form mit sehr flachen Maxima.

Bezüglich des mechanischen Sols ist die z. B. von den Gleichstromsolen abweichende Häufigkeitsverteilung nicht überraschend, da ja der Mechanismus der Dispersionsprozesse ein ganz anderer ist.

Bei dem „thermischen Sol“, wo eine nähere Uebereinstimmung mit den Gleichstromsolen — bei einer thermischen Auffassung dieser Zerstäubungsmethode — zu erwarten wäre, sind die Abweichungen zwischen den Kurvenformen wahrscheinlich durch die sehr verschiedenen Abkühlungsbedingungen und die Temperatur des Hg-Dampfes bedingt.

Aus den Kurven in Fig. 8, die den Zusammenhang zwischen der Teilchen-

größe und der Teilchenzahl wiedergeben (Häufigkeitskurven), geht hervor, daß das Maximum (der Teilchenzahl) für das thermische Sol (Fig. 8) bei $r = 0,10 \mu$ erreicht wird.

Das mit Gleichstrom bei $9-10^\circ$ zerstäubte Sol (Fig. 8) zeigt das Maximum bei $r = 0,135 \mu$; für das bei 50° hergestellte ist es dagegen bis $0,17 \mu$ verschoben, was unverkennbar den oben in III:3 (S. 131 ff.) erwähnten Einfluß der erhöhten Temperatur zeigt.

In dem „mechanischen“ Sol ist das Maximum der Teilchenzahl nicht bei $r = 0,12 \mu$ und in dem Wechselstromsol noch weniger bei $r = 0,10 \mu$ erreicht, und das Wechselstromsol enthält demzufolge die relativ größte Anzahl wenigstens von größeren Submikronen.

Gleichzeitig zeigt aber das Wechselstromsol besonders im Vergleich mit den Gleichstromsolen außerdem einen großen Reichtum von sehr groben Teilchen, trotzdem eine nicht unbedeutende Menge der allergrößten Teilchen schon während der Herstellung des Sols durch Sedimentation und Verschmelzung mit dem nicht dispersen Hg aus dem Sole verschwunden ist. Diese Verhält-

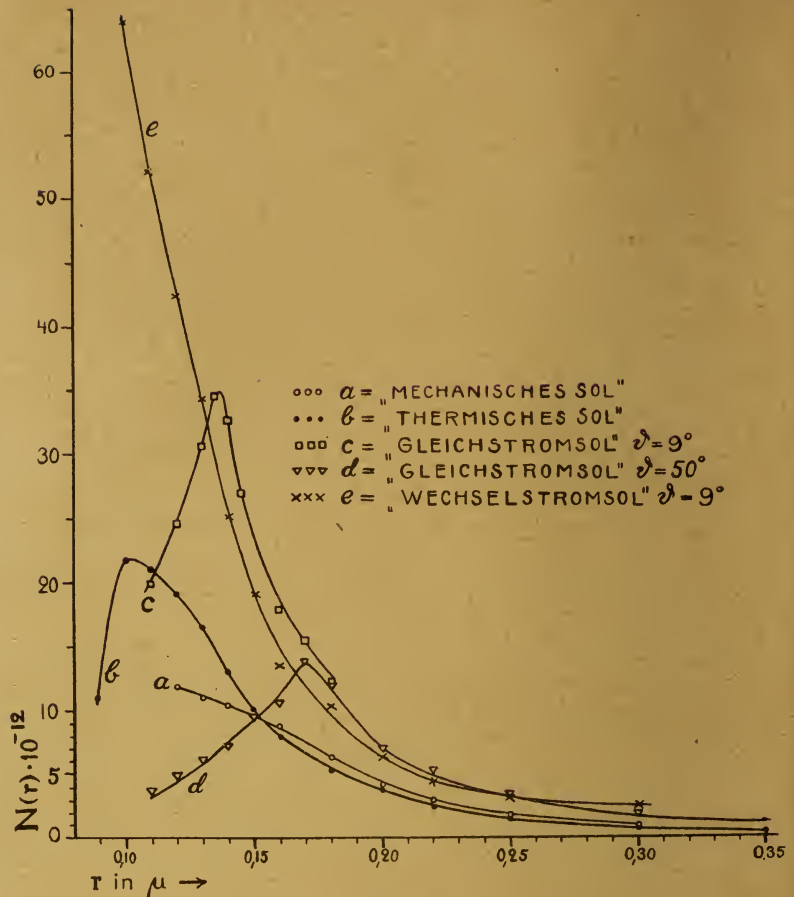


Fig. 8

nisse stützen zweifelsohne die Seite 135 gemachte Annahme, daß bei der Wechselstromzerstäubung auch mechanische Kräfte zu der Dispergierung des Hg beitragen.

Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen.

Von Wa. Ostwald (Großbothen).

(Eingegangen am 2. Dez. 1919.)

Molekulare Lösungen zeigen Gefrierpunktniedrigung, kolloide nicht¹⁾. Hieraus ergibt sich, daß beim Gefrieren molekularer Lösungen die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Eise verschieden sein und eine vom Ausgangsprodukt verschiedene Mutterlauge zuletzt gefrieren muß, während kolloide Lösungen ein vollständig gleichmäßig zusammengesetztes Eis ergeben müssen. Das Eis kolloider Lösungen kann höchstens bei unvollkommener Beständig-

keit der Lösung in seiner Zusammensetzung wagerechte Schichten verschiedener Konzentration aufweisen, welche auf Absetzen oder Aufsteigen eines Bestandteiles beruhen. Es muß also möglich sein, molekulare und kolloide Lösungen dadurch zu unterscheiden, daß man sie gefriert und die Zusammensetzung der verschiedenen Schichten des entstandenen Blocks untersucht.

Dies ist für ganz andere Zwecke, nämlich die Untersuchung der Seigerungserscheinungen

¹⁾ Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (1. Auflage 1909), S. 174.

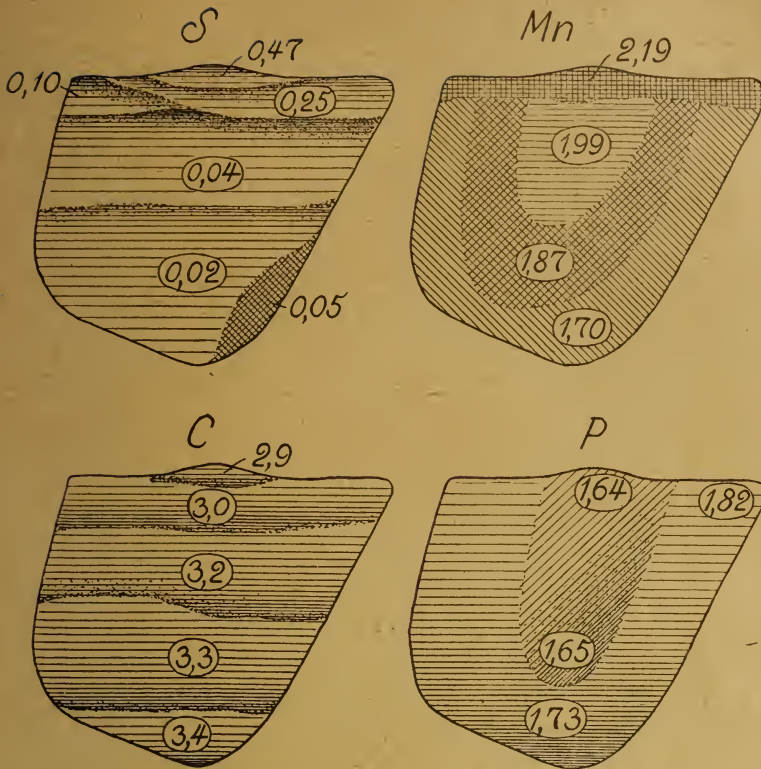


Abb. 1. Verteilungsbilder von S, C, Mn und P in langsam erstarrendem Roheisen nach Osann und Wolf.

in flüssigem Roheisen, von Osann und K. Wolf²⁾ getan worden, welche 12 Kilo Roheisen künstlich mit Schwefelanreicherten, schmolzen und während acht Tagen langsam erstarren ließen. Die Untersuchung der einzelnen Schichten des Eisenblocks ergab inbezug auf die vier verschiedenen Bestandteile

S, Mn, C und P

die aus unseren Abbildungen ersichtlichen, genau nach Osann und Wolf wiedergegebenen Verhältnisse.

In diesen Bildern fällt auf, daß Schwefel und Kohlenstoff einerseits und Mangan und Phosphor andererseits, sich grundverschieden verhalten. Schwefel und Kohlenstoff setzen sich schichtenweise ab, während Mangan und Phosphor deutlich Abkühlungskurven, deutlich Mutterlaugenbildung erkennen lassen. Es ist mithin zunächst zu behaupten, daß nach diesen Untersuchungen bei den betreffenden Temperaturen gleichzeitig Schwefel und Kohlenstoff mindestens zum Teil kolloid, Mangan und

Phosphor mindestens zum Teil molekular gelöst sind. Beim Schwefel sind die schwefelreichen Anteile, — gleichgültig im übrigen, ob es sich um eine disperse oder geschlossene Phase schwefelreichen Eisens handelt oder gar um eine Suspension von Schwefeleisen, — offenbar leichter als die eisenreichen Anteile, denn sie haben sich oben angereichert. Umgekehrt sind inbezug auf Kohlenstoff die kolloid gelösten kohlenstoffreichen Bestandteile schwerer als das Eisenbad, denn sie haben sich unten angereichert.

Das molekular gelöste Mangan ist in die Mutterlauge gegangen, muß also für sich oder die betreffende Eisenverbindung eine normale Gefrierpunktniedrigung zeigen. Ganz seltsam ist das Bild für die Phosphorverteilung, das in der Mutterlauge geringere Konzentration an Phosphor zeigt, so daß Phosphor eine Gefrierpunkterhöhung im Eisenbade

bewirken müßte. Merkwürdig ist noch die beim Mangan auftretende konzentrierte Oberschicht, welche vermuten läßt, daß beim Mangan keine reine molekulare Löslichkeit vorliegt.

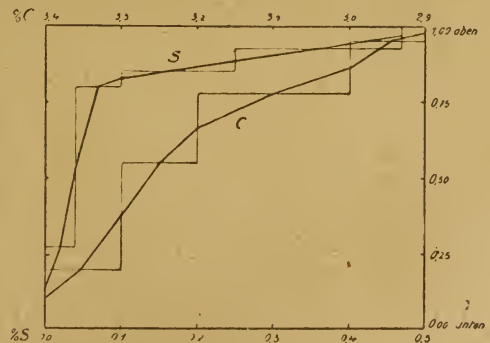


Abb. 2. Verteilungsbild für S und C in Abhängigkeit von der Höhe, wie es sich nach den Osann-Wolf'schen Versuchen ableitet.

Inwieweit die angedeutete Methode für das Studium von Metallen, Legierungen und anderen Lösungen zu Ergebnissen führt, bedarf noch weiterer Untersuchung. Das in der Literatur

²⁾ Osann, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde 1, 528 (1915).

zufällig vorliegende, anscheinend sehr durchschlagende Beispiel war mir Veranlassung zur Mitteilung der Methode in der Hoffnung, daß eingehende Untersuchungen von dritter Seite die Angelegenheit weiter entwickeln. Sie muß, abgesehen von der näheren Kenntnis von

Systemen koexistierender molekularer und kolloider Lösungen durch Untersuchung gefrorener Blöcke bzw. von Mutterlaugen auf ihre Zusammensetzung, auch näheren Aufschluß über den Dispersitätsgrad einfacher Systeme bei der betr. Gefriertemperatur vermitteln können.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Benedict, E., und H. Senftleben, **Eine Anordnung zur objektiven Sichtbarmachung der Eigenschaften trüber Medien an leuchtenden Kohlenstoffflammen.** (Zeitschr. f. d. physik. u. chem. Unterr. 32, 130, 1919.) 1. Original-Arbeit in dieser Nummer.

Konzentrierung des Lichtes einer Bogenlampe mittelst eines Kondensors auf die Mitte der Flamme einer Hefnerkerze. Eine senkrecht zu diesem System stehende Linse projiziert das Kerzenbild in nicht mehr als 20-facher Vergrößerung auf einen Schirm. Das Bogenlampenlicht erscheint in der Flamme als wesentlich hellerer Fleck. Oder es sind zwei Flecke beim Eintritt und Austritt aus der Flamme. Denn dort sind die abbeugenden hochdispersen Kohlenstoffteilchen besonders angehäuft. Durch Vorschalten eines Nikols vor die projizierende Linse kann man die Polarisation des abgebeugten Lichtes (etwa 85 Proz.) nachweisen. — Der durchschnittliche Durchmesser der abbeugenden Kohlenstoffteilchen einer Hefnerkerze ist etwa $1,75 \cdot 10^{-5}$ cm und die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit $6,5 \cdot 10^8$.

R. E. Lg.

Schmauß, A., **Analogie der Wolken und Niederschlagsbildung mit chemischen Vorgängen.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [II], 811, 1919.)

Eine Kolloidchemie der Atmosphäre: Ein Aerosol Gas + Fest ist der Rauch, der kosmische Staub und die aus feinsten Eiskristallen bestehende Zirkuswolke. Gas + Flüssig = Nebel und die meisten Wolkenarten. Gas + Gas dürfte von den dissoziierten Gasen der Atmosphäre gebildet werden, die als Kondensationskerne besonders wirksam sind.

Das Schweben der Wolken wird möglich durch die elektrische Ladung ihrer Elemente. Der aus den Silberchromatringen bekannten Erscheinung der rhythmischen Koagulation steht das Faktum der etagenweise angeordneten Wolkenbildung an der Seite. Auf Grund einer solchen Deutung wird einmal eine Wetterbeeinflussung möglich werden. Durch Auspuffgase eines Flugapparats wurde einmal eine richtige Zirkuswolke veranlaßt.

R. E. Lg.

Vgl. hierzu die früheren analogen Betrachtungen von W. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 332 (1907); Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (1. Aufl. 1915), 118; P. Pawlow, Koll.-Zeitschr. 8, 18 (1910) usw.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Rothmund, V., **Ueber das Auftreten von Nebeln bei chemischen Reaktionen.** (SB. d. K. Akad. Wiener Math.-nat. Kl. II b. 177, 379, 1918.)

G. Meißner hatte diese 1863 mit dem hypothetischen Antozon von Schönbein in Zusammenhang bringen wollen. Diese Erklärung wird abgelehnt. Die

Nebel bestehen zum größten Teil aus Wasser und aus einer kleinen Menge des Reaktionsproduktes. Sie entstehen nur, wenn das Reduktionsmittel flüchtig ist und sich ein lösliches Reaktionsprodukt bildet.

Die Nebeltropfchen sind bei den verschiedenen Reaktionen von annähernd gleicher Größe: $5,10^{-5}$ cm Durchmesser. Sie enthalten der Annahme von J. S. Townsend (Proc. Cambr. phil. soc. 10, 52, 1899) entsprechend so viel von dem Reaktionsprodukt, daß die dadurch hervorgerufene Erniedrigung der Dampfspannung der Erhöhung infolge der Krümmung gleich wird, woraus sich ihre Beständigkeit in gesättigtem Wasserdampf erklärt.

R. E. Lg.

Euler, H. v., u. G. Brandting, **Ueber den Verlauf der Harnstoffspaltung durch Urease.** (Biochem. Zeitschr. 97, 113, 1919.)

Der von J. T. Groll (Koll.-Zeitschr. 21, 138, 1917) behauptete periodische Ablauf dieser Spaltung wird durch Schwankungen der äußeren Temperatur zu erklären versucht. Schwankungen von $\pm 0,6^\circ$ würden dazu genügen. Groll hat keine Angaben über die Temperaturkonstanz seines Thermostaten gemacht.

„Eine periodische Dispersitätsänderung in kolloiden Lösungen, wie sie Groll annimmt, und die zu periodischen Änderungen der Wirksamkeit in enzymatischen Lösungen führen könnte, scheint uns kaum vereinbar mit wesentlichen Grundsätzen der modernen Molekularphysik.“

R. E. Lg.

Ewald, A., **Beiträge zur Kenntnis des Kollagens, I.** (Zeitschr. f. physiol. Chem. 105, 115, 1919.)

Die kollagenen Fibrillen des Bindegewebes schnürren bekanntlich in kochendem Wasser plötzlich mit großer Kraft zusammen, werden dabei dicker und glasig durchscheinend. Besonders groß wird diese Kontraktion, wenn man das Kollagen von den anderen Fibrillenbestandteilen durch Trypsinverdauung gereinigt hatte. Man kann dann zu einem Zehntel der ursprünglichen Länge kommen. Froschsehnern verkürzen sich schon bei 55° . Mäuseschnen bleiben bei 60° noch unverändert. Vorbehandlung mit schwacher HCl läßt bei letzteren aber schon bei 46° eine Verkürzung bemerkbar werden. Wurde die Säurequellung durch NaCl verhindert, so zeigt sich kein Unterschied gegenüber unbehandelten Sehnen. Wesentlich höhere Temperaturen werden notwendig, wenn das Kollagen vorbehandelt wurde mit Osmiumsäure oder Tannin, oder wenn das mit Kaliumbichromat oder Chromsäure vorbehandelte belichtet wurde.

R. E. Lg.

Ewald, A., **Beiträge zur Kenntnis des Kollagens, II.** (Zeitschr. f. physiol. Chem. 105, 135, 1919.)

Formaldehyd verhält sich so abweichend von den anderen Fixationsmitteln der histologischen Technik, daß man darauf eine neue Charakterisierung des Kollagens begründen kann: Formaldehydsehnern schnürren im Wasser erst bei 93° rasch auf ein Drittel der Länge

zusammen und dehnen sich dann in kaltem Wasser sofort, wie eine zusammengedrückte Spiralfeder, wieder auf zwei Drittel der ursprünglichen Länge aus. Jetzt schnüren sie schon bei 69° wieder auf ein Drittel der ursprünglichen Länge zusammen. Bei längerem Liegen in kaltem Wasser erreichen sie wieder vollkommen die ursprüngliche Länge und Form. Ein mit 4 Proz. Formaldehyd vorbehandelter Gelatinestreifen verhält sich ähnlich.

R. E. Lg.

Fürth, R., Versuch einer Spektralphotometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen. (SB. d. K. Akad. d. Wiss., Wien, Math.-nat. Abt. IIa 127, 1, 1918.)

Beschreibung einer Anordnung, welche es (wenn auch nicht vollkommen) ermöglicht, das Licht ultramikroskopischer Einzelteilchen (zunächst von Gold und Silber) spektralphotometrisch zu untersuchen und an Hand der Intensitätskurven die von G. Mie (Ann. d. Phys. 25, 377, 1908) entwickelte Theorie der Farben ultramikroskopischer Teilchen zu prüfen. In der Hauptsache handelt es sich um die Einschaltung von einer oder bis zu drei Küvetten mit Farbenfilterlösungen in den Lichtkegel des zum Paraboloidkondensors gelangenden Bogenlichts. Dadurch kann man es erreichen, daß bloß Licht eines verhältnismäßig engen Spektralbezirks auf das zu untersuchende Objekt gelangt. Photometriert wird mit Hilfe von Nikols.

Die Teilchen werden sowohl in Luft wie in Wasser untersucht. Die spektralen Kurven zeigen mit einigen Ausnahmen das von der Beugungstheorie im allgemeinen geforderte Verhalten. Auch die Verschiebung des Intensitätsmaximums beim Uebergang von Luft zu Wasser als Dispersionsmittel stehen in Uebereinstimmung mit jener Theorie.

Bei Verwendung eines Analysators vor dem Mikroskopokular zeigt sich bei manchen Ag-Teilchen (nicht bei Au) eine Farbänderung beim Drehen des Analysators. Wahrscheinlich läßt sich dies dadurch erklären, daß die im Gleichstrombogenlicht in Luft zerstäubten Teilchen (im Gegensatz zu jenen in Edeldgasen) keine Kugeln sind. Das stimmt überein mit dem mikrophotographischen Befund an größeren Teilchen.

R. E. Lg.

Holmes, H. N., W. E. Kaufmann und H. O. Nicholas, Die Vibration und Synäresis von Kieselsäure-Gelen. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 41, 1329, 1919.)

In Reagenzgläsern oder anderen Gefäßen entstandene SiO₂-Gallerten geben beim Anschlagen einen Ton. (Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 773, 1893; Hatschek 1916.) Mit der Höhe der Gallerte ändert sich der Ton nicht, wohl aber mit ihrem Durchmesser. Zunehmende Konzentration der Gallerte, höhere Ionisation der zur Wasserglaszersetzung benutzten Säure, sowie Ueberschuß von Mineralsäuren treibt den Ton in die Höhe. Ueberschuß an organischen Säuren macht ihn tiefer. [Ueber den Tonanstieg beim Altern der Gallerten vgl. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 10, 274, 1912.] Die freiwillige, nicht etwa durch Verdunsten bewirkte Abgabe von Wasser durch die SiO₂-Gallerten (Synärese) nimmt mit wachsendem Ueberschuß von Mineralsäuren zu, von organischen Säuren ab. Tonerhöhende Faktoren, d. h. solche, welche die inneren Spannungen und damit die Starrheit erhöhen, vermehren die Synärese. Neutrale Gele zeigen nur schwache Synärese. Von basischen kann nichts Zusammenfassendes ausgesagt werden, weil sie wegen unvollkommener Gallertbildung schon

von vornherein nicht alles Wasser zu „binden“ pflegen. Verhindert man das Festhaften der Gallerten an der Glaswand durch Ueberziehen der letzteren mit Vaseline, so nimmt die Wasserabgabe zu. [Deshalb tritt sie wohl auch stärker bei absichtlich zerkleinerten Gallerten auf als bei zusammenhängenden.] R. E. Lg.

Michaelis, L., und P. Rona, Weiteres zur Theorie der Adsorption der Elektrolyte: Die Adsorption der organischen Farbstoffe. (Biochem. Zeitschr. 97, 57, 1919.)

Bei der Adsorption eines Salzes sind drei Möglichkeiten vorhanden, die auch gleichzeitig nebeneinander bestehen können: I. Aequivalente Adsorption: Anion und Kation des Salzes werden in äquivalenter Menge adsorbiert. II. Hydrolytische Adsorption: Es wird nur die Base adsorbiert, wobei das Anion in Form freier Säure in Lösung bleibt (bzw. umgekehrt). III. Austauschadsorption: Es bleibt zwar auch das Anion (bzw. Kation) in der Lösung, aber nicht als freie Säure (bzw. Base), sondern gebunden an ein Kation, welches im Austausch mit der adsorbierten Base aus dem Adsorbens in die Lösung geht. (Eine Möglichkeit IV wird hier nicht behandelt: Die Aufladeadsorption. Sie besteht in der isolierten Adsorption von Anionen oder Kationen. Diese kann niemals chemisch analytisch nachweisbar sein, sondern äußert sich nur durch elektrische Aufladung.)

Die mit einer möglichst reinen Carbo animalis und analysenreinen Farbstoffen angestellten Versuche ergeben, daß es sich bei wirklich reiner Kohle ausschließlich um eine Aequivalentadsorption handeln kann. Alle scheinbaren Abweichungen von diesem Gesetz sind auf die Verunreinigungen der Kohle zurückzuführen. (Die angewandte Kohle war doch noch so unrein, daß die äquivalente Adsorption in Wirklichkeit schwankte zwischen 70 und 95 Proz., die Austauschadsorption zwischen 30 und 5 Proz. der Gesamtadsorption. Die hydrolytische Adsorption war dagegen stets = 0.)

Kohlenstoff ist der elektroneutralste Körper. Er adsorbiert mit gleicher Leichtigkeit positive und negative Ionen. Gegen Wasser besitzt er wahrscheinlich überhaupt kein bestimmtes elektrisches Potential. Immer wird dieses nur durch die Adsorption von Ionenbildnern vorgeschrieben sein.

Der Kohlenstoff adsorbiert nicht nur nicht sämtliche Ionenarten, sondern viel stärker noch zahlreiche nicht ionisierte, meist organische Körper. In der Regel steht dies im Zusammenhang mit der Oberflächenaktivität der letzteren. Außerdem gibt es aber auch Körper ohne Oberflächenaktivität (Zuckerarten), welche ganz gut adsorbiert werden. Allen solchen adsorbierbaren Stoffen ist ein hoher C-Gehalt gemeinsam. Es hat geradezu den Anschein, als ob hier eine chemische Affinität des Kohlenstoffs zum Kohlenstoff zum Ausdruck käme: Dieselbe Affinität, die auch bei der Bildung von Kohlenstoffketten und -ringen hervortritt, die es in dieser Weise bei keinem anderen Element gibt.

Das bedeutet eine außerordentlich wichtige Entfernung von der Annahme, welche die Adsorption auf das Gibbs'sche Theorem zurückführte. Dieses Theorem befriedigte schon lange nicht mehr. Seine Richtigkeit läßt sich weder beweisen noch widerlegen, da man die Grenzflächenspannungen zwischen Kohle und Wasser nicht messen kann.

„Auch bei der Kohle ist es nicht notwendig, die Oberfläche als den Sitz einer besonderen, nicht-chemischen Kraft zu betrachten, welche die Adsorption veranlaßt.“ „Diejenige Fähigkeit des Kohlenstoffs,

welche wir bisher als sein Adsorptionsvermögen bezeichneten, ist das Äquivalent für die ihm sonst bei niedriger Temperatur völlig abgehende chemische Affinität. Einen Gegensatz zwischen einer chemischen Verbindung und einer Adsorptionsverbindung zu konstruieren, ist unberechtigt.“ —

Bei den unlöslichen salzartigen Adsorbentien (BaSO_4 , Talkum, Kaolin) gibt es nur eine Austauschadsorption. Bei unlöslichen Oxyden saurer oder basischer Natur gibt es überhaupt keine Adsorption in nachweisbarem Umfang. So haftete auch bei den reinsten erhältlichen SiO_2 -Präparaten das gesamte Adsorptionsvermögen für basische Farbstoffe an den Beimengungen eines unlöslichen Kalksalzes. Letzteres gab zu einer Austauschadsorption Anlaß. Beim Eisenhydroxyd ist ähnliches der Fall durch die Verunreinigung mit schwerlöslichen basischen Eisenchloriden. — Eine hydrolytische Adsorption ließ sich in keinem Fall nachweisen.

„Bei elektrolytartigen Adsorbentien ist die Adsorption identisch mit denjenigen Reaktionen, welche auf Grund der gewöhnlichen chemischen Affinitäten vorhergesagt werden können. Die Annahme besonderer Oberflächenkräfte zur Erklärung der Adsorption ist auch bei ihnen überflüssig.“ R. E. Lg.

Pauli, W., u. J. Matula, **Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide, XXII. Zur allgemeinen Chemie der Kaseinate, II.** (Biochem. Zeitschr. 99, 219, 1919.)

Eine Lösung des nach Laqueur und Sackur (1903) hergestellten wohl definierten „neutralen“ Na_3 -Kaseinats vermag noch ein weiteres Molekül Kasein aufzunehmen. Die Lösung wird zwar trübe, ist aber stabil. Die Leitfähigkeit ändert sich kaum, die (Drei-) Wertigkeit bestimmt nicht. Das wird gedeutet durch Addition dieses zweiten Kaseinmoleküls als Molekülverbindung zu: Na_3 -Kaseinat“ [Kasein]. Darin würde also das erste Kaseinmolekül in ionogener Form der dreibasischen Säure vorhanden sein. R. E. Lg.

Pfeiffer, P., **Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze.** (Chem.-Ztg. 44, 64, 1920.)

Das Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze ist nicht nur eine Funktion ihrer Kolloidnatur. Es wird vielmehr wesentlich chemisch mitbedingt durch ihren Aminosäurecharakter. Die sogenannten Adsorptionen von Neutralsalzen an Eiweißkörpern müssen mindestens zum Teil als chemische Verbindung aufgefaßt werden, die den stöchiometrisch einfach zusammengesetzten Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide an die Seite zu stellen sind. R. E. Lg.

Rona, P., und L. Michaelis, **Ueber die Adsorbierbarkeit der H- und OH-Ionen und der Schwermetallionen durch Kohle.** (Biochem. Zeitschrift 97, 85, 1919.)

Abgesehen von einigen Schwermetallionen gehören die H- und OH-Ionen zu den weitaus stärksten adsorbierbaren Ionen. Die Adsorbierbarkeit der letzteren „an sich“ an Kohle zu messen (d. h. unabhängig von den sie begleitenden Anionen bzw. Kationen) ist möglich, wenn man z. B. durch Zugabe von 1 n KCl zu 0,01 n HCl das begleitende Ion Cl^- in der Lösung so erhöht, daß die Mitschleppung der Cl^- -Ionen durch die adsorbierten H-Ionen so gut wie kräftefrei vor sich geht. Aus derartigen Versuchen geht hervor, daß die H- und OH-Ionen von der Kohle gleich stark adsorbiert werden.

Einige Schwermetallionen werden durch Kohle noch stärker adsorbiert. (Vgl. auch P. Morawitz, Kolloidchem. Beih. 1, 316, 1910.) Bei Gegenwart von Chloriden wird die Adsorbierbarkeit des Sublimats an Kohle bis um 60 Proz. vermindert. Angesichts der stark verminderten toxischen (desinfektorischen) Wirkungen der komplexen Sublimat- NaCl -Verbindungen handelt es sich hier um ein gutes Beispiel eines Parallelismus zwischen Adsorptionsfähigkeit und physiologischer Wirkung. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Kleinmann, H., **Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure, IV, V.** (Biochem. Zeitschr. 99, 115, 150, 1919.)

Eine dankenswerte Zusammenstellung der bisherigen nephelometrischen Methoden und Kritik derselben. Beschreibung eines neuen Nephelometers, der sich aufbaut auf dem Prinzip des kleinen Kolorimeters von Schmidt und Haensch.

In diesem werden zunächst frisch bereitete AgCl -Trübungen bestimmt. Es lassen sich vollständig proportionale Werte für Trübungszahl und Konzentration bei Verdünnungsversuchen mit fertigen Lösungen erhalten.

Je schneller die Vermischung der zur Reaktion zu bringenden Lösungen vor sich geht, desto häufiger ist gleiche Teilchengröße bei verschiedenen Konzentrationen erzielbar. Jedoch kommen beim AgCl sehr häufig regellose Abweichungen vor, welche das AgCl (auch BaSO_4 oder HgCl_2) für die Nephelometrie wenig brauchbar machen. Zusatz von stark viskosen Lösungen (Glycerin) schaffte darin keine Besserung.

Dagegen erwies sich als sehr brauchbar die Trübung, welche beim Zusatz des Reagens von Pouget-Chouchak (Natriummolybdänat, Strychninsulfat, Säure) mit äußerst verdünnten Phosphorsäurelösungen gibt. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

h) *Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.*

Anonym, **Ueber Vorbereitung von Lederabfällen für die Leimbereitung.** (Farben-Ztg. 24, 20, 1918.)

Die Befreiung mineralgarer Leder von den Gerbmitteln gelingt noch nicht restlos und ohne Schädigung der leimgebenden Stoffe. Von den patentierten Verfahren schädigt die Anwendung von 40prozentiger H_2SO_4 zu stark. Prager läßt saure Salze bei 50° einwirken, z. B. zweiprozentiges Natriumbisulfat mit Zusatz reduzierender Stoffe, z. B. schwefliger Säure. Chromlederabfälle hat man auch mit angesäuertem Kaliumpersulfat unter Druck erhitzt. R. E. Lg.

Pomeranz, H., **Lösliche Stärke.** (Monatsschr. f. Textil-Ind. 32, 74, 1917.)

Beim Uebergang in lösliche Stärke braucht man keine chemische Aenderung des Komplexes $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ anzunehmen, sondern nur eine Veränderung der molekularen Struktur. R. E. Lg.

Rudeloff, M., **Prüfung von Tischlerleim auf Bindekraft.** (Farben-Ztg. 24, 221, 287, 322, 1918.)

Das ältere chemische Verfahren beruht auf der Fällung des Leims mit Gerbsäure. 100 g des gerb-

sauren Leims enthalten 42,74 g Glutin. Aber es besteht der Nachteil, daß Zersetzungsprodukte des Leims auch mit gefällt werden. Rudeloff spricht letzteren Bindevermögen ab. [Dann ist es aber seltsam, daß gute Gelatine weniger „klebt“ als der an Abbauprodukten reichere Tischlerleim. Ref.] Stelling fand Mittelgehalte an Nichtleim bei Gelatine 3,39, Lederleim (weil unter 100° bereitet) 5,73, Knochenleim 15,15, Druckleim 20,66, Leim zum Weinklären 33,20 und 59,30 Proz.

Schattemann urteilte schon 1845 nach der Wasseraufnahme. Die hiernach 1893 von Kissling erhaltenen Resultate waren jedoch nicht charakteristisch genug. Auch das 1861 von Lipowitz eingeführte Verfahren der Gallertfestigkeit (vgl. auch Seeligmann 1895) hat seine großen Mängel. Fels fußt 1897—1901 auf der Viskosität der Lösungen. Er schloß, daß „die Ausgiebigkeit eines Leims im geraden Verhältnis zur Viskosität steht“. Rudeloff behält die Viskositätsfeststellung von Leimlösungen mit 100—600 Proz. Wassergehalt im Engler-Apparat als Vorprüfung bei.

In der Hauptsache aber bedient er sich des Zerreißungsversuchs: Zwei Holzplatten aus Rotbuche werden Hirnfläche auf Hirnfläche verleimt. Nach dem Trocknen kommen sie in eine Zerreißmaschine, in welcher der Angriff beider Zugkräfte in der durch die Leimfuge gehenden Ebene liegt. Besondere Vorsichtsmaßnahmen sind hierbei nötig. So ergab die Verleimung ohne besondere Vorwärmung der Hölzer bessere Werte, als die Verleimung von im geschlossenen Trockenschrank höher vorgewärmten Hölzern. Die Größe der Belastung, unter der die Leimfuge trocknet, ist von geringerem Einfluß. R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Francis, Ch. K., Emulgiertes oder Cut-Petroleum. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 682, 1916.)

Einige der Oklahamaquellen liefern ein Petroleum mit sehr fein verteiltem Salz, hauptsächlich NaCl, aber auch CaCl₂ und MgCl₂, welche letztere infolge hydrolytischer HCl-Abspaltung die Raffineriebehälter schädigen können. A. T. Beasley verwendete hochgespannte Elektrizität und heißes Wasser zur Aufhebung der Emulsion. In Oklahoma genügt eine Heißwasserbehandlung, um die Oelhäutchen zu durchbrechen, welche die Salzkriställchen umhüllen.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. Sechs Vorträge. Von Dr. Leo Grätz. Zweite Auflage. (Stuttgart 1920, J. Engelhorn Nachf.) 92 S. Preis M. 3.50.

„In ihrer neuesten Entwicklung“ —. Und wie neu ist diese Theorie doch überhaupt! Die meisten Kolloidforscher haben sich wohl noch kaum eingehend damit beschäftigt. Derweilen geht die Entwicklung sprunghaft weiter. Das Buch von Grätz gibt eine sehr leicht verständliche Einführung in diese „ultraultramikroskopische“ Astronomie. Die neue Auflage berichtet auch schon über die wichtige Zerlegung des Stickstoffs durch Rutherford, in Mengen allerdings, die rein chemisch auch noch nicht annähernd zu fassen sind.

R. E. Lg.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

Verfahren zur Herstellung eines elastischen Ueberzugsstoffes. Nr. 317 672 vom 12. 5. 1917 für G. Hoffmann, Pasing b. München (17. 12. 1919). — Die Erfindung betrifft ein Verfahren für Herstellung von Ueberzug- oder Imprägnierstoffen aus bekannten Kolloiden für Papier, Gewebe, Geflechte, Leder usw., welche sich auch als Klebstoffe verwenden lassen und elastisch, wasserfest, nicht hygroskopisch, unentflammbar sind. Man mischt Kolloide, z. B. Leim, Gelatine, Zelluloid, in wasserfreier Lösung mit einem in Eisessig gelösten Weichmittel und setzt ein Härtemittel hinzu. Beispiel: In Azeton und Amylacetat gelöstes Zelluloid wird mit Rizinus- oder Eukalyptusöl und etwas Eisessig und dann mit wenig Formalin versetzt. Oder Leim bzw. Gelatine löst man im geschlossenen Gefäß in Eisessig, setzt etwas Glycerin und Formalin hinzu. Nach den Patentansprüchen ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß Kolloide bekannter Art in einer unter Ausschluß von Wasser hergestellten Lösung mit einem durch Eisessig gelösten und gebundenen Weichmittel gemischt werden und noch einen Härtemittelzusatz erhalten.

Holzleim. Nr. 319 012 vom 20. 4. 1914 für Ferdinand Sichel und Dr. Ernst Stern, Hannover (veröff. 16. 2. 1920). — Es wurde beobachtet, daß xanthogensaure Salze schwach abgebauter Kohlehydrate, besonders abgebauter Stärke und Zellulose, die für Holzleim brauchbare Streichbarkeit und hohe Bindekraft zeigen. Im kolloidchemischen Sinne bilden diese Xanthogenate Salze, welche nach dem Aufstrich auf die zu leimenden Holzflächen unter Luftwirkung in Gele von großer Bindekraft übergehen. Die genannten Xanthogenate sind für diesen Zweck in Mischung mit Stärke besonders geeignet. Thiokarbonate und Stärke bilden wechselseitig ein System von Schutzkolloiden. Denn während Thiokarbonate oder Stärke allein aus dem Solzustand in den Gelzustand übergehen, ist dieses für Mischungen nicht der Fall. Der Uebergang in den Gelzustand tritt vielmehr erst nach erfolgter Leimung ein. Dieser Umstand bedingt wesentlich die dauernde Haltbarkeit des Holzleimes nach vorliegender Erfindung. Man baut Stärke teilweise ab und führt diese durch Schwefelkohlenstoff ganz oder zum Teil in das Xanthogenat über. Man kann auch dem Stärke-Xanthogenat-Holzleim die entsprechende Zelluloseverbindung zusetzen. Nach den Patentansprüchen besteht der Holzleim aus xanthogensauren Verbindungen, welche durch Hydrolyse oder Oxydation schwach abgebauter Kohlehydrate, besonders der auf diese Weise abgebauten Stärke und Zellulose entstehen, und es enthalten die zu verwendenden Xanthogenate einen gewissen Gehalt an ungebundener Stärke, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen. M.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12 q, 29. S. 49 346. Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost. Verfahren zur Herstellung von in Wasser kolloidal löslichen Quecksilberverbindungen der Oxidensulfocarbonylsäuren und deren Homologen. 7. 12. 18. (11. 12. 19.)
- 12 o, 6. L. 47 883. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, kolloidal löslichen Kieselsäure-Amylodextrinpräparats. 11. 3. 19. (21. 20.)
- 53 i, 2. M. 57 494. A. L. Mohr G. m. b. H., Altona-Bahrenfeld. Verfahren zur Herstellung einer geschmacklich neu-

- tralen, kolloidalen Lösung aus Kasein und Magnesia.** 8. 1. 15. (16. 1. 20.)
- 1 a, 30. N. 18408. Dr. Alexander Nathanson, Dresden, Comeniusstraße 71. Verfahren zur **Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung.** 18. 12. 19. (26. 2. 20.)
- 12 d, 1. M. 65149. Wilhelm Müller, Neuenahr, Poststr. 31. Verfahren zur **Reinigung von Suspensionen und Kolloiden durch Dialyse.** 20. 3. 19. (29. 1. 20.)
- 12 o, 6. L. 47380. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur **Herstellung kolloidal löslicher Calciumphosphat- und Calciumsulfat-Amylodextrinpräparate.** 30. 10. 18. (29. 1. 20.)
- 12 o, 6. L. 47881. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur **Herstellung kolloidal löslicher Fluorcalcium-Amylodextrinpräparate;** Zus. z. Anm. L. 47380. 11. 3. 19. (29. 1. 20.)
- 53 i, 2. M. 59576. A. L. Mohr G. m. b. H., Altona-Bahrenfeld. Verfahren zur **Herstellung einer geschmacklich neutralen kolloidalen Lösung aus Kasein und Magnesia;** Zus. z. Anm. M. 57494. 12. 5. 16. (29. 1. 20.)
- 12 d, 1. T. 22351. Titan Co. A. S., Kristiana, Norwegen; Vertr.: C. Fehlert, G. Loubier, F. Harmsen, E. Meißner u. Dr.-Ing. G. Breitung, Pat.-Anwälte, Berlin SW. 61. Verfahren zum **Abscheiden von in Flüssigkeiten schwebenden fein verteilten festen Stoffteilchen.** 1. 11. 18. Norwegen 12. 12. 17. (2. 2. 20.)
- 1 a, 30. N. 18425. Dr. Alexander Nathanson, Dresden, Comeniusstraße 71. Verfahren zur **Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung;** Zus. z. Anm. N. 18408 22. 12. 19. (5. 2. 20.)
- 2. Erteilungen.**
- 78 c, 11. 309260 „K“. Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin. Verfahren zur **Gelatinierung von Zellulosepräparaten.** 6. 6. 17. E. 22393. (8. 12. 19.)
- 47 e, 33. 318753. Deutsche Vacuum Oel Akt.-Ges., Hamburg. Füllung für die **Schauräume von Schmiervorrichtungen mit Schmiermitteln in Form wässriger Emulsion.** 1. 5. 19. D. 35793 (29. 12. 19.)
- 12 a, 2. 303942 „K“. Georg A. Krause, München, Steinsdorfstr. 21. Verfahren zum **Eindicken und Trocknen von Emulsionen und Suspensionen** sowie zur Ausführung chemischer Reaktionen bei denselben; Zus. z. Pat. 297388. 7. 6. 16. K. 62448. (16. 1. 20.)
- 39 b, 1. 320170. Francis Alban Byrne, Birmingham, England; Vertr.: H. Neubart, Pat.-Anw., Berlin SW. 61. Verfahren zum **Koagulieren von Gummihaft.** 29. 11. 12. B. 69683. (16. 2. 20.)
- 12 d, 1. 320846. Otto Biemann, Magdeburg, Fürstenwallstr. 9. Verfahren zum **Reinigen von Flüssigkeiten mittels kolloidaler Kieselsäure.** 22. 11. 16. B. 82860. (1. 3. 20.)
- 12 n, 1. 320796. Henry Crookes und Lewis Stroud, London; Vertr.: C. Fehlert, G. Loubier, F. Harmsen u. E. Meißner, Pat.-Anwälte, Berlin SW. 61. Verfahren zur **Herstellung kolloidaler Lösungen von Metallen.** 7. 12. 13. C. 24169. England. (1. 3. 20.)

Notizen.

Am 2. Februar starb an einer Lungenentzündung im 72. Lebensjahre ein Klassiker der Kolloidchemie:

Otto Bütschli.

Seine Untersuchungen über Strukturen, besonders der Gele, gehören zu jenen grundlegenden Arbeiten der Kolloidchemie, auf welche die Wissenschaft trotz gelegentlicher kurzer Umwege immer wieder zurückkommen wird. Denn an Breite ihrer experimentellen Grundlagen, an peinlicher Genauigkeit ihrer Beobachtungen, an Schärfe und Ehrlichkeit ihrer kritischen Verarbeitung haben Bütschli's Arbeiten über die Inhomogenität der Gele ihresgleichen noch nicht gefunden.

Als Beispiele für die Wertschätzung, welche die Kolloidchemie in außerdeutschen Ländern während der letzten Jahre von offizieller Seite erfahren hat, sind folgende Notizen von Interesse:

In den Vereinigten Staaten wurde während des Krieges in der Abteilung des Kriegsministeriums, die etwa unserm „Wumba“ entspricht (Chemical Warfare Service), eine besondere „Dispersoid Section“ begründet, in der u. a. folgende Herren arbeiteten: R. C. Tolmann (Mitarbeiter der Koll.-Zeitschr.), R. H. Gerke, A. P. Brooks, A. G. Herman, R. S. Mulliken, H. D. W. Smyth usw. Ferner wurde bei dem 1916 begründeten „National Research Council“ ein „Committee on the Chemistry of Colloids“ begründet, das u. a. die Herausgabe von „Standard-Works“ und Druckschriften über Kolloidchemie und ihre Methoden beabsichtigen soll, und das aus folgenden Herren zusammengesetzt ist: H. N. Holmes (Vorsitzender), J. Alexander (Mitarbeiter der Koll.-Zeitschr.), G. H. A. Clowes (ebenfalls gel. Mitarbeiter der Koll.-Zeitschr.), W. A. Patrick, J. A. Wilson.

In England soll an der Universität Manchester ein Lehrstuhl für Kolloidchemie mit einem Fundus von 25000 Pfd. Sterling errichtet werden. Zu dieser Summe waren vor einigen Wochen von privater Seite bereits 11000 gezeichnet worden.

In Brüssel werden nach privater Mitteilung die Chemiker an der technischen Hochschule seit letztem Jahre bei der Abschlußprüfung offiziell in Kolloidchemie geprüft.

Sehr schön im Interesse der Kolloidchemie! Nun, und wir?? Die Möglichkeiten offizieller Anerkennung und Förderung einer neuen Wissenschaft von selten vielversprechender praktischer Bedeutung erschöpfen sich nach Meinung des Berichterstatters durchaus nicht mit einer Bereitstellung größerer Summen aus Staatsmitteln, auf die heute ja schwerlich zu hoffen ist.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- F. Kirchhof: Zur Frage der Helvulkanisation des Kautschuks.
R. Keller: Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide.
H. Puchner: Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden.
H. Schmidt: Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier.
F. Lundelins: Adsorption und Löslichkeit.
H. Lüers und A. Baumann: Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren.
— und Wo. Ostwald: Zur Kolloidchemie des Brotes, V.
K. Endell: Ueber schlauchförmige „rhythmische“ Rosterschneidungen in einem Meteoriten vom Cañon Diablo.
W. Windisch und W. Dietrich: Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologer der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator.
W. Biltz: Notiz über das System Eisenhydrat – Arsenige Säure.
G. Börjeson: „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide.
G. Weißenberger: Ueber das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen.
Wa. Ostwald: Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz.
A. Bethé: Ladung und Umladung organischer Farbstoffe.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. van Rossem: Untersuchungen des Niederländischen Staatl. Kautschukprüfungs-Amtes, Teil V, VI, VII.
M. Samed und H. Haerdit: Studien über Pflanzenkolloide IX.
H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.

Adsorption und Löslichkeit.

Von E. F. Lundelius.

(Eingegangen am 4. Januar 1920.)

Historik. Kritik.

Die bisherigen Versuche, eine Relation der Größe der Adsorption und anderen Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zu finden, haben nur wenige Resultate ergeben, Gibbs, Thomson, Milner¹⁾ haben auf thermodynamischem Wege gezeigt, daß für die adsorbierte Menge in der Grenzschicht zwischen einer Lösung und ihrem gesättigten Dampf

folgende Formel gilt: $u = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}$, wo c die

Konzentration der Lösung, σ die Oberflächenspannung, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bezeichnen.

Ein Erfahrungssatz, den man zu finden geglaubt hat, ist folgender²⁾: Lösungsmittel, in welchen andere Stoffe stark adsorbiert werden, werden selbst schwach adsorbiert, wenn sie in anderen Flüssigkeiten gelöst werden und umgekehrt. — Die Unbestimmtheit dieser Aussage ist auffällig.

Der erste Versuch, einen Zusammenhang zwischen Adsorption und Löslichkeit zu finden, dürfte derjenige sein, welcher im Vorbeigehen von Walker und Appleyard³⁾ erwähnt wird und in einem Aufsatz über die Adsorption von Pikrinsäure durch Seide aus Alkohol- und Wasserlösungen beschrieben wird. Sie fanden, daß der Quotient der Konzentration in den beiden Flüssigkeiten, welche im Gleichgewicht mit gleich großen adsorbierten Mengen sind,

sich recht konstant verhält und beinahe gleich dem Quotienten der Löslichkeiten der Säure in den beiden Flüssigkeiten ist. Da Pikrinsäure in Wasserlösungen recht stark dissoziiert ist und die angeführten Versuche sehr spärlich sind, so hat das gewonnene Resultat wohl mehr den Charakter einer Zufälligkeit. Nachher ist es auch völlig in Vergessenheit geraten.

Ein eingehenderer Versuch in derselben Richtung ist später von Davis⁴⁾ ausgeführt worden mit Jodlösungen in verschiedenen Flüssigkeiten. Von den in Davis' Tabellen aufgenommenen Lösungsmitteln ist es aber nur Chloroform, das violette Jodlösungen bildet, die übrigen dagegen rote oder braune. In diesen Lösungen ist aber das Jod nicht frei, sondern mit den Lösungsmitteln zu Additionsverbindungen kombiniert. Darum kann das von Davis gesammelte Material nicht dazu angewendet werden, die betreffende Frage zu beantworten.

Dora Schmidt-Walther⁵⁾ hat später eine Versuchsreihe ausgeführt, um Davis' Resultate zu kontrollieren. Auch hier ist aber dieselbe Fehlerquelle vorhanden. Aus den gewonnenen Resultaten wurde auf die Reihenfolge, in denen die Lösungsmittel adsorbiert werden, geschlossen. Es ergab sich abnehmend nacheinander: Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol, Methylalkohol, Chloroform, Hexan, Wasser. Wir kommen auf diese Frage später zurück.

¹⁾ Ref. in H. Freundlich, Kapillarchemie, 51.

²⁾ H. Freundlich, loc. cit. 158.

³⁾ J. Walker und Appleyard, Journ. Chem. Soc. 69, 1334 (1896), Trans. 2.

⁴⁾ Davis, Journ. Chem. Soc. 91, 1666 (1907), Trans. 2.

⁵⁾ Dora Schmidt-Walther, Koll.-Zeitschr. 14, 242 (1914).

Eigene Versuche.

Bei meinen Versuchen habe ich es aus verschiedenen Gründen für zweckmäßig angesehen, violette Jodlösungen zu gebrauchen. Dadurch erschien mir ein vollkommen homogenes Material als Grundlage meiner Schlüsse gesichert. Es dürfte nämlich kein seltenes Ausnahmeverhalten sein, daß Lösungsmittel und gelöste Stoffe miteinander unter Bildung von Additionsverbindungen reagieren, weshalb große Vorsicht geraten ist, wenn es gilt, Schlüsse über die Gültigkeit von Gesetzen hinsichtlich Adsorption in Lösungen zu ziehen. Die Allgemeingültigkeit der unten für Jodlösungen erhaltenen Resultate kann also nicht bestritten werden, falls man nicht zeigen kann, daß in den Fällen, die man untersuchen will, der gelöste Stoff in freier Form gelöst ist, daß er nicht dissoziiert ist, und daß er nicht einmal bei sehr großen Konzentrationen Doppelmoleküle bildet.

Experimentelles.

Pulverisierte Blutkohle „mit Säure gereinigt“ von Merck, Darmstadt, wurde als adsorbierende Substanz und als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gebraucht. Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und über Chlorkalzium getrocknet. Das Jod wurde jedesmal mit etwa 20 Prozent gebranntem Kalk gut zusammengerieben resublimiert, um es vollkommen trocken zu erhalten.

Die Adsorptionsversuche wurden in Meßzylindern mit gut passenden Glasstopfen ausgeführt. Ihr Inhalt betrug 50 ccm. Bei den Versuchen waren sie in schwarzes Papier eingewickelt, um das Licht auszuschließen. Die Versuche wurden regelmäßig in derselben Weise und bei Zimmertemperatur (19°—20°) ausgeführt.

Aus der bereiteten Jodlösung wurde mit einer Pipette 35—50 ccm entnommen, je nach der zur Verfügung stehenden Menge von Lösungsmitteln. Die Pipette wurde in einen der Versuchszylinder entleert und gewogen. Eine abgewogene Kohlenmenge wurde in den Versuchszylinder eingeführt. Die Lösung wurde jetzt gut durchgeschüttelt; nach 4—5 Stunden war die Kohle zum Boden gesunken, so daß die Lösung, die darüber stand, sich völlig geklärt hatte. — In dieser Hinsicht bildeten jedoch die Chloroformlösungen eine Ausnahme, denn in diesen waren noch nach zwei Tagen Spuren der kleinsten Kohlenpartikelchen in der Lösung aufgeschlemmt. — Jetzt wurden jeder Lösung zwei Proben entnommen, die mit ca. $\frac{1}{10}$ -normal

Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt titriert wurden.

Nur bei den Chloroformlösungen war es nötig, besondere Anstalten für die Filtration der Lösung zu treffen. Es wurden ein Paar hart gepackte Pfropfen aus Baumwolle in ein der Pipette angeschliffenes Rohr hineingestopft, die vor der Probenahme ein paarmal mit der Lösung angefeuchtet wurden. Die Baumwolle war dabei dem äußeren Ansehen nach unverändert.

Nach Zusatz von ein wenig neubereiteter Jodkaliumlösung zur Erleichterung des Ueberganges des Jods in die Wasserlösung, in welcher die Löslichkeit andernfalls sehr gering ist, wurden die Lösungen titriert. Der Endpunkt wurde durch das Farbloswerden des organischen Lösungsmittels bestimmt. Kein besonderer Indikator wurde also gebraucht. Die erforderliche Thiosulfatmenge variierte selten mehr als 0,02 ccm, im allgemeinen nicht mehr als 0,01 ccm.

Die relativ größten Fehler kommen ja bei Konzentrationsbestimmung der durch große Kohlenmengen am meisten ausgeärrten Lösungen vor. In einem Falle betrug die erforderliche Thiosulfatmenge z. B. nicht mehr als 0,13 ccm. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, daß bei der Probenahme in den Zylindern Gleichgewicht eingetreten war.

Die Berechnung der an der Oberfläche von 1 g Kohle adsorbierten Menge ist im Anschluß an eine von Williams⁶⁾ aufgestellte Formel ausgeführt worden, mit Hinsicht darauf, daß bei der Adsorption die Menge der Lösung sich um die adsorbierte Menge verringert. Sie lautet:

$$u_0 = \frac{M}{G} \cdot \frac{c_0 - c}{1 - c}$$

Hier bedeuten c_0 die Konzentration der ursprünglichen Lösung, c die Endkonzentration in g per g Lösung ausgedrückt; M ist die Menge der Lösung und G die Kohlenmenge in g ausgedrückt.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. c ist die Gleichgewichtskonzentration in g per 100 ccm Lösung ausgedrückt.

Die beiden letzten Versuche mit Schwefelkohlenstoff sind zwei Monate später als die übrigen ausgeführt worden. Aus den unten gegebenen Kurven geht hervor, daß die so erhaltenen Werte sich sehr genau an die übrigen anschließen, ein Beweis dafür, daß die Kohle unverändert geblieben ist.

⁶⁾ A. M. Williams, Medd. k. sv. vetensk.-ak. Nobelinstitut 2 (1912).

Tetrachlorkohlenstoff.

G	M	c_0	c	c_1	u_0	$-\log c_1$	$\log u_0$
0,5858	55,12	0,01049	0,00406	0,647	0,6082	0,189	0,216
0,3663	48,25	0,00783	0,00348	0,546	0,5752	0,263	0,240
0,9760	59,11	0,01049	0,00243	0,388	0,4890	0,411	0,311
1,0302	62,30	0,00783	0,00126	0,203	0,3980	0,694	0,400
0,9455	46,29	0,00555	0,00034	0,054	0,2558	1,269	0,592
1,6484	53,28	0,00555	0,00010	0,017	0,1764	1,778	0,754

Schwefelkohlenstoff.

G	M	c_0	c	c_1	u_0	$-\log c_1$	$-\log u_0$
0,5114	50,59	0,00921	0,00622	0,793	0,2973	0,101	0,527
1,2656	63,67	"	0,00425	0,541	0,2505	0,267	0,601
1,8665	63,88	"	0,00276	0,351	0,2214	0,455	0,655
2,4984	63,68	"	0,00174	0,220	0,1909	0,657	0,719
1,4989	44,30	0,00444	0,00040	0,052	0,1192	1,290	0,924
2,0934	48,15	"	0,00022	0,028	0,0969	1,550	1,014

Bei dem Zeichnen der Adsorptionsisothermen ist die Konzentration c als Abszisse, die an der Oberfläche von 1 g Kohle adsorbierte Menge u_0 als Ordinate eingesetzt worden.

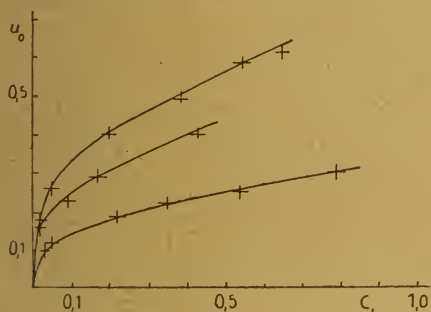


Fig. 1

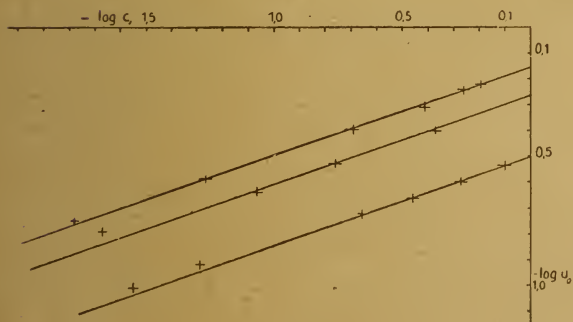


Fig. 2

Der Mangel an Jod hat verursacht, daß die Löslichkeit in den verschiedenen Medien nicht hat bestimmt werden können. Die folgenden Zahlen sind darum der Literatur entnommen⁷⁾.

Die Jodmenge ist in ccm $\frac{1}{10}$ -normales Jod in 5 ccm Lösung bei 14,5° Temperatur ausgedrückt.

Löslichkeit von Jod in:

Tetrachlorkohlenstoff (l_1)	Chloroform (l_2)	Schwefelkohlenstoff (l_3)
8,1	14,3	69,1

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus der relativen Lage der oben gezeichneten Isothermen im Vergleich mit den Werten der relativen Löslichkeit in obiger Tabelle geht als qualitatives Resultat hervor, daß Adsorption und Löslichkeit im großen ganzen im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen, so daß die Adsorption zunimmt, wenn die Löslichkeit sich verringert.

Wir gehen von der Gültigkeit des Exponentialausdruckes: $u = \beta \cdot c_1^n$ für die Adsorptionsisotherme aus. Durch Logarithmieren wird erhalten: $\log u = \log \beta + \frac{1}{n} \cdot \log c_1$ die Gleichung einer geraden Linie. In der beistehenden Fig. 2 sind die experimentell gefundenen $\log c_1$ - und $\log u_0$ -Werte, die in den oben mitgeteilten Tabellen enthalten sind, als Abszissen resp. Ordinaten eingesetzt worden.

Die so erhaltenen Kurven sind, wie aus der Figur ersichtlich, gerade Linien, ein Beweis dafür, daß die oben gegebene Gleichung der Adsorptionsisotherme für dieses Konzentrations-

⁷⁾ J. Bruner, Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 145 (1898).

Chloroform.

G	M	c_0	c	c_1	u_0	$-\log c_1$	$-\log u_0$
0,5005	56,48	0,00638	0,00285	0,426	0,3997	0,371	0,398
1,0932	60,94	"	0,00116	0,173	0,2923	0,762	0,534
1,4809	58,59	"	0,00057	0,085	0,2301	1,071	0,638
2,2868	58,85	"	0,00014	0,022	0,1605	1,667	0,794

intervall zutreffend ist. Aus der Figur ergibt sich aber auch, daß die geraden Linien einander parallel sind. Da der Exponent $\frac{1}{n}$ der Winkel-

koeffizient der Linien ist, ist damit auch gesagt, daß in den Adsorptionsisothermen, die für freies Jod in verschiedenen Lösungsmitteln gelten, der Exponent konstant ist, in diesem Falle sehr nahe $\frac{1}{3}$. Dagegen unterscheiden sie sich in den

Koeffizienten β . Aus dem Parallelismus der Linien geht aber auch hervor, daß die Differenzen $(\log c_3 - \log c_2)$ und $(\log c_2 - \log c_1)$ bei veränderlichem $\log u$ konstant sind, was damit gleichbedeutend ist, daß bei gegebener adsorbierter Menge die Verhältnisse $\frac{c_3}{c_2}$ und $\frac{c_2}{c_1}$ konstant sind, unabhängig von der Größe dieser Menge. Aus dem Diagramme ergibt sich als Annäherungswert dieser Verhältnisse $c_3 : c_2 = 4,5$ und $c_2 : c_1 = 2,0$. Die Verhältnisse der zusammengehörigen Löslichkeiten des Jods sind aber $l_3 : l_2 = 4,8$ und $l_2 : l_1 = 1,8$ bei $14,5^\circ$. Hieraus ist wohl $c_1 : c_2 : c_3 = l_1 : l_2 : l_3$ zu schließen. In Worten ausgedrückt: Die Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Lösungen, die mit gleich großen adsorbierten Mengen im Gleichgewicht sind, verhalten sich angenähert direkt wie die Löslichkeiten des Jods in den verschiedenen Medien.

Man findet auch leicht, daß die Adsorptionskonstanten β sich umgekehrt, wie die $\frac{1}{n}$ Potenzen der Löslichkeiten verhalten. Wenn man für die Punkte der drei Isothermen extrapoliert, wo die Gleichgewichtskonzentrationen ihr Maximum, resp. l_1, l_2, l_3 erreichen, so erreichen auch die adsorbierten Mengen ihr Maximum. Es ist $u_{\max} = \beta_1 \cdot l_1^{\frac{1}{n}}$
 $= \beta_2 \cdot l_2^{\frac{1}{n}} = \beta_3 \cdot l_3^{\frac{1}{n}}$.

Zu einer für die drei violetten Jodlösungen gemeinsamen Gleichung gelangt man also wenn

man die Konzentrationen, in Bruchteilen der Sättigungskonzentrationen, d. h. der Löslichkeiten ausdrückt. Man findet:

$$u = X \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

wo $X = \beta_1 \cdot l_1^{\frac{1}{n}} = \beta_2 \cdot l_2^{\frac{1}{n}} = \beta_3 \cdot l_3^{\frac{1}{n}}$ ist. Es kann darum X als der spezifische Adsorptionskoeffizient des Jods — im Verhältnis zur gebrauchten Kohle — angesehen werden.

Wenn man voraussetzen dürfte, was wahrscheinlich ist, daß für andere Stoffe unter gleichen Bedingungen eine entsprechende Regelmäßigkeit gilt — daß also jeder Stoff seinen spezifischen Adsorptionskoeffizient hat, so wäre damit ein Ausgangspunkt zum Vergleich der Adsorbierbarkeit der Stoffe mit ihren anderen Eigenschaften, z. B. den Flüchtigkeiten, gegeben, die zu neuen Ergebnissen führen könnte.

Adsorption aus gesättigten Dämpfen.

Um die Richtigkeit der oben angeführten Schlußfolgerung über die Reihenfolge, in welcher Flüssigkeiten von Kohle adsorbiert werden, zu prüfen, sind spezielle Versuche angestellt worden. In einen Vakuumexsikkator wurden ein Becherglas mit dem Lösungsmittel, dessen Adsorption untersucht werden sollte, und zwei Wägegläschen mit abgewogenen Mengen Blutkohle eingesetzt. Die Luft wurde ausgepumpt, wonach der Hahn verschlossen und das Ganze bei Zimmertemperatur im Innern eines Schrankes eine Woche gelassen wurde. Jetzt wurde der Exsikkator geöffnet, die Wägegläschen wurden schnell mit ihren Deckeln versehen und gewogen. Danach wurden sie noch ein paar Tage eingesetzt, um zu konstatieren, ob Gleichgewicht eingetreten war. Die auf diese Weise bestimmte adsorbierte Menge ist gleich derjenigen, die bei direkter Berührung mit der Flüssigkeit entstehen würde. So wurden die Werte der adsorbierten Menge erhalten, die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind. Eine größere Genauigkeit ist diesen Werten nicht zuzuschreiben, denn die adsorbierte Menge verflüchtigt sich recht schnell in der

Stoff	Kohle g	Adsorbierte Menge g	Adsorbiert auf 1 g Kohle g	Ads. Vol. auf 1 g Kohle ccm
Toluol	1,15	0,78	0,68	0,78
Schwefelkohlenstoff	{ 1,05 0,69	{ 1,05 0,71	{ 1,00 1,02	0,80
Tetrachlorkohlenstoff	{ 1,20 0,91	{ 1,55 1,14	{ 1,29 1,25	0,80
Chloroform	{ 1,15 0,87	{ 1,45 1,05	{ 1,26 1,20	0,82
Benzol	{ 0,93 1,49	{ 0,65 1,07	{ 0,70 0,72	0,82
Heptan	{ 1,24 2,20	{ 0,70 1,22	{ 0,56 0,54	0,82

freien Luft. Durch schnelles Arbeiten können die Fehler jedoch auf 1—2 Proz. gehalten werden.

Die gefundenen Zahlen sprechen nicht zugunsten der angeführten Hypothese über die Ursache der Reihenfolge, in welcher das Jod aus verschiedenen Lösungen adsorbiert wird.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß die Konstitution der adsorbierten Schicht bei Adsorption aus gesättigten Dämpfen aller Wahrscheinlichkeit nach mit der eigentlichen Uebergangsschicht an der freien Flüssigkeitsoberfläche übereinstimmt. Schematisch ausgedrückt sollte sie also in den der Kohle benachbarten Teilen aus einer Schicht gedehnter Flüssigkeit bestehen und darüber komprimierten Dampf im kritischen Zustande, d. h. von einer Dichte, die mit der Dichte der Flüssigkeit vergleichbar ist; in ihrem äußeren Teil geht die Dichte schnell in die Dichte des umgebenden Dampfes über. Das spezifische Gewicht der Schicht als Ganzes genommen, wird daher ein wenig kleiner sein als das, welches für die Flüssigkeit als Masse gilt. Der Unterschied kann aber nicht groß sein.

Die letzte Kolumne der obigen Tabelle enthält die Zahlenwerte der Volumina der adsorbierten Schicht, unter der Voraussetzung berechnet, daß die Dichte der Schicht gleich der Dichte der Flüssigkeit ist. Der so erhaltene Wert ist offenbar ein wenig zu klein. Aus der Tabelle geht hervor, daß von den verschiedenen Stoffen (approximativ) gleich große Volumina adsorbiert werden. Dieses Resultat gibt durch eine einfache Ueberlegung zu folgendem Schluß Anlaß: bei der Adsorption aus gesättigten Dämpfen der untersuchten Stoffe ist die Dicke der adsorbierten Schichten (approximativ) gleich.

Dies ist ja auch bei näherer Ueberlegung nicht erstaunlich, denn die Dicke der adsorbierten Schicht ist von der Größe des molekularen Wirkungsradius abhängig und wahrscheinlich

bei Adsorption aus gesättigten Dämpfen gleich diesem.

Im Anschluß an das vorherige Resultat über die Konstanz der adsorbierten Volumina verschiedener Stoffe stellt sich die Frage ein, ob dies nicht darauf hinweist, daß die adsorbierte Menge von der Temperatur wenig abhängig ist. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, da die gebrauchten Flüssigkeiten recht variierende Siedepunkte zeigen. Eine experimentelle Stütze für die Annahme, daß es wirklich so ist, hat man in Masson's und Richard's⁹⁾ Versuchen über die Aufnahme von Wasserdämpfen durch Baumwolle, welche zeigen, daß diese von der Temperatur unabhängig ist. Theoretisch hat ferner Mebius¹⁰⁾ gezeigt, daß die Zahl der Moleküle auf beiden Seiten einer Fläche von 1 qcm, die in der Grenzfläche zwischen der gedehnten Flüssigkeitsschicht und der komprimierten Dampfschicht in der Uebergangsschicht einer Flüssigkeit gedacht wird, konstant ist, und unabhängig von der Temperatur. Eine Temperaturerhöhung bewirkt nur, daß eine Zahl der Moleküle von der Seite, die gegen die Flüssigkeit gewendet ist, zu der anderen gegen den Dampf übergeht. Die durchschnittliche Dichte der Uebergangsschicht kann man wohl darum als mit der Temperatur nur wenig veränderlich voraussetzen. Die Aenderungen dürften von derselben Größenordnung sein, wie sie für die Flüssigkeit als Masse sind. Die Schichtdicke in der anderen Seite, die von dem molekularen Wirkungsradius abhängig ist, muß auch als mit der Temperatur wenig veränderlich vorausgesetzt werden. Es muß dies daher auch von der adsorbierten Menge gelten.

⁹⁾ Masson und Richard, Proc. Roy. Soc. 78 A, 417, London 1907.

¹⁰⁾ Mebius, K. sv. vetensk.-ak., Arkiv f. mat., astr., fys. 10, 20 (1915).

Ueber die Natur der Adsorption. Die Terminologie.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des festen Stoffes haben gezeigt, daß sie nur gering ist. Stoffe wie Kohle, Wolle, Seide, Baumwolle zeigen wohl eine absolut gerechnet sehr verschiedene Adsorption, während die relative Menge immer gleich ist¹¹⁾. Dies gibt zu der Annahme Anlaß, daß nur die verschiedene Oberflächenentwicklung der Stoffe für die Größe der Adsorption entscheidend ist. Oben (S. 148) ist mitgeteilt worden, daß das Adsorptionsphänomen nicht auf die Grenzflächen einer Lösung gegen feste Körper beschränkt ist, obgleich es sich hier so leicht nachweisen läßt, sondern daß es auch in der Uebergangsschicht einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf oder gegen eine andere Flüssigkeit, die in ihr nicht löslich ist, auftritt. Eine feste „adsorbierende“ Substanz ist also nicht nötig, um Konzentrationsänderungen in Oberflächen zu bewirken, noch ein Beweis für die rein sekundäre Bedeutung des festen Stoffes als oberflächenbildend.

Williams (loc. cit.) Versuche über die Adsorption aus Essigsäure-Wasserlösung, wobei die Adsorption sich aus dem gesättigten Dampfe der Lösungen vollzieht, zeigen, daß die adsorbierte Menge in diesem Falle dieselbe ist, wie bei direkter Berührung von Kohle und Lösung. Die Konzentration in der Uebergangsschicht ist also nicht davon abhängig, ob diese zwischen einem festen Körper und einem Flüssigkeitsgemisch oder zwischen demselben festen Körper und dem gesättigten Dampfe des Gemisches gebildet wird. Es sei auch daran erinnert, daß bei diesen Versuchen die Uebergangsschicht an der Oberfläche der Kohle, die, wie schon oben erwähnt, aller Wahrscheinlichkeit nach von ganz derselben Struktur ist wie die Uebergangsschicht bei der freien Flüssigkeitsoberfläche, sich im Gleichgewicht mit demselben Dampfe befindet. Hieraus ist wohl zu schließen, daß ihre Konzentrationsverhältnisse auch übereinstimmend sind.

Die neue Auffassung der Adsorption aus Lösungen, die oben skizziert worden ist, findet durch meine Versuche eine feste Stütze. Diese ermöglichen auch ein genaueres Eindringen in diese Frage.

Die Aufnahme von Dämpfen und Gasen an den Oberflächen fester Körper oder im allgemeinen: die Bildung einer Uebergangsschicht

zwischen einem festen Körper und einem Dampfe, einem Gase oder einer Flüssigkeit sind Beispiele wirklicher Adsorption. Daß eine Uebergangsschicht überhaupt gebildet wird, ist nämlich von Kräften, die aus dem festen Stoffe herrühren, der sogenannten Molekularattraktion, abhängig.

Es scheint, als ob meine oben beschriebenen Versuche über die Adsorption aus gesättigten Dämpfen zeigen würden, daß diese Kraft von der Natur der adsorbierten Substanz unabhängig ist. Sie könnten aber auch so gedeutet werden, daß die wirkenden Kräfte nur gleichen Wirkungsradius besitzen. Es ist also wenigstens zweifelhaft, ob die Ursache der sogenannten Adsorption eines gelösten Stoffes aus seiner Lösung, z. B. durch Kohle, den aus der Kohle stammenden Kräften zugeschrieben werden kann. Auch die relativen Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes konnten ja für dieses Phänomen maßgebend sein. Oben ist im Anschluß an Jodlösungen gezeigt worden, daß eben die Löslichkeit entscheidend ist, wenn es sich um die Adsorption eines und desselben Stoffes aus verschiedenen Lösungen handelt.

Die Bedeutung der Kohle für die Adsorption aus Lösungen würde also nur darin zu suchen sein, daß sie die Oberfläche der Lösung und damit die Ausdehnung der Uebergangsschicht beträchtlich vergrößert. Für dieses Phänomen ist also das Wort Adsorption irreführend. Richtiger wäre es, zwischen der Oberflächenkonzentration und Massenkonzentration einer Lösung zu unterscheiden.

Wenn das, was oben die adsorbierte Menge genannt worden ist, in verschiedenen Lösungen gleich ist, so kann das auch so ausgedrückt werden, daß die Konzentration in der Uebergangsschicht an der Oberfläche der Kohle gleich ist. Nach Vorstehendem ist aber diese Konzentration von den Eigenschaften der Kohle unabhängig und nur von der Löslichkeit des betreffenden Stoffes abhängig. Darum müssen die oben für die Relation zwischen Adsorption und Löslichkeit gefundenen Gesetze für jede Uebergangsschicht gelten, wenigstens wenn sie unter Bedingungen entstanden sind, die untereinander vergleichbar sind.

Diese Gesetze müssen darum auch für die Uebergangsschichten gelten, die an der Grenzfläche zwischen einer Lösung und ihrem Dampfe oder zwischen zwei nicht mischbaren Lösungen desselben Stoffes gebildet werden. Dem oben formulierten Satze über die Relation zwischen Adsorption und Löslichkeit kann darum eine allgemeinere Gültigkeit zugeschrieben werden,

¹¹⁾ Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie.

so daß er für jede Uebergangsschicht einer Flüssigkeit gilt. Also: Wenn die Oberflächenkonzentrationen verschiedener Jodlösungen gleich sind, verhalten sich ihre Massenkonzentrationen wie die Löslichkeiten des Jods in den betreffenden Medien.

Wenn sich Jod auf zwei nicht mischbare Medien verteilt, so wird bei Gleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Medien nach dem Verteilungssatze gleich dem Verhältnisse der Löslichkeiten. In diesem Falle sind aber nach Vorstehendem die Oberflächenkonzentrationen in den beiden Lösungen beiderseits der gemeinsamen Grenzfläche einander gleich. Dies ist also die natürliche Erklärung des Gleichgewichtes. Rein molekular-kinetisch ist ja bisher der Verteilungssatz ein Rätsel.

Es sei hier auch daran erinnert, daß, wenn die Oberflächenkonzentration von der Veränderung der Oberflächenspannung abhängig ist (s. oben S. 145), auch eine Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit eines Stoffes und der Veränderung der Oberflächenspannung, die er bewirkt, existieren wird. Dieser Zusammenhang ist aber viel leichter zu verifizieren.

Sackur¹²⁾ hat im Verteilungssatze das Verhältnis der Konzentrationen durch das Verhältnis der osmotischen Drucke $\frac{p_1}{p_2}$ ersetzt; werden diese nach der vereinfachten van der Waals'schen Gleichung berechnet, so gelangt man zum Verhältnis $\frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1}$, welches auch für große Konzentrationen konstant bleibt.

In Analogie hiermit würde man wahrscheinlich zu einem besseren Ausdruck der Oberflächenkonzentrationsisotherme gelangen, wenn man in der Exponentialformel der sogenannten Adsorptionsisotherme die Konzentration mit dem osmotischen Drucke — nach der van der Waals'schen Formel berechnet — ersetzte. Es würde also sein: $u = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$.

Man erhält jetzt leicht eine natürliche Erklärung eines anderen Phänomens, nämlich des

¹²⁾ O. Sackur, Ref. im Chem. Centralbl. 2, 1792 (1908).

Partialdruckes eines gelösten Stoffes über seinen Lösungen: Wenn zwei Jodlösungen sich im Verteilungsgleichgewicht befinden, so sind die Partialdrucke des Jods über den beiden Lösungen gleich.

In diesem Falle sind aber nach Vorstehendem die Oberflächenkonzentrationen der Lösungen einander gleich. Hieraus folgt also, daß, wenn die Oberflächenkonzentrationen des Jods in verschiedenen Lösungen gleich sind, die Partialdrucke des Jods im Dampf der Lösungen auch gleich sind, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Hieraus folgt aber auch, daß, wenn die Oberflächenkonzentration nicht wie vorher mit der Konzentration oder dem osmotischen Drucke in der Lösung, sondern mit dem Partialdrucke im Dampf in Verbindung gesetzt wird, die Oberflächenkonzentrationsisothermen für alle untersuchten Jodlösungen identisch werden. Es ist also $u = \gamma \cdot p^{\frac{1}{n}}$, inklusive der Konstanten, die gemeinsame Gleichung der Oberflächenkonzentrationsisotherme für Jod in verschiedenen Lösungen. Es ist dies offenbar eine Folge des Eliminierens des Einflusses der Löslichkeit im Dampfe.

Wenn zwei teilweise mischbare Lösungsmittel in Berührung miteinander im Gleichgewicht sind, so müssen die Konzentrationen beiderseits der gemeinsamen Grenzfläche gleich sein. Die Oberflächenkonzentrationsisothermen der beiden Schichten müssen also im Oberflächen-Massenkonzentrationsdiagramm auf einer Linie parallel der Abszissenachse enden. Beim Vergrößern der gegenseitigen Löslichkeit rücken die mittleren Enden der beiden Kurvenzweige einander näher, und bei unbegrenzter Löslichkeit schmelzen sie zu einer einzigen zusammen, die mit einem Inflexionspunkt versehen ist. Versuche, den Verlauf der Kurve experimentell zu bestimmen, sind von A. M. Williams¹³⁾ und Dora Schmidt-Walther¹⁴⁾ ausgeführt worden. Auch diese ergeben, kritisch betrachtet, eine Stütze für die obige Annahme.

Lund (Schweden). Physikalisches Institut.

¹³⁾ A. M. Williams, loc. cit.

¹⁴⁾ Dora Schmidt-Walther, loc. cit.

Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier.

Von Hans Schmidt (Hamburg).

(Eingegangen am 7. Januar 1920.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte ich zeigen, daß es möglich ist die Konzentration einer verdünnten Säure durch deren Ausbreitung in Lösch- oder Filtrierpapier zu berechnen. In einer späteren Arbeit von mir²⁾ wurde gezeigt, daß die kapillare Ausbreitung einer verdünnten Mineralsäure in Lösch- und Filtrierpapier den gleichen Gesetzen folgt, ob die Ausbreitung kreisförmig in der Ebene oder als Aufstieg im Streifen erfolgt. In beiden Fällen wird die Berechnung der Konzentration durch den Umstand ermöglicht, daß die Säure durch Adsorption an das Papiermaterial sich weniger ausbreitet als das Wasser, was sich durch einen geeigneten Indikator unschwer feststellen läßt. Diese Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung gilt für alle dispersen Systeme, bei denen durch Adsorption die disperse Phase im Aufstieg zurückbleibt; ausgenommen sind natürlich die Fälle elektropositiver Kolloide, die sofort ausflocken und die Filterporen verstopfen (Fichter und Sahlbom). Während die Konzentrationsbestimmung solcher disperser Systeme an die Wahl geeigneter Indikatoren geknüpft ist, die das Zurückbleiben der dispersen Phase anzeigen, und es demzufolge darauf ankommt, die relative Höhendifferenz bei gleicher Höhe des Dispersionsmittels zu messen ungeachtet der Steigzeit, die (bei geringer Viskosität) nur wenig verschieden zu sein braucht, so läßt dieses Verfahren da im Stich, wo entweder keine besondere Adsorption der dispersen Phase stattfindet, oder dieselbe nicht erkennbar gemacht werden kann. Einige derartige Lösungen können eine mit der Konzentration sehr wechselnde Steigzeit haben, da letztere ceteris paribus von der Viskosität und diese von der Konzentration abhängt.

Von solchen viskösen Lösungen fand ich für die folgenden Untersuchungen besonders wässrige Lösungen von Glycerin und Zucker brauchbar, und ich stellte mir die Aufgabe, in dem kapillaren Aufstieg ein Maß für ihre Konzentration zu erhalten.

Die zu den Versuchen benutzten Papiere (Löschpapier 117; Filtrierpapier 602 extra hart, 602 hart, 598 von C. Schleicher u. Schüll), sowie die Versuchsanordnung waren die gleichen

wie in meiner früheren Arbeit³⁾, weswegen auf diese verwiesen sei. Als Material für meine Versuche diente eine Glycerinlösung, die bei 20° Celsius ein mittelst Pyknometer ermitteltes spezifisches Gewicht von 1,225 hatte. Diesem Glycerin entsprach nach W. Gerlach⁴⁾ eine Konzentration von 86 Prozent. Während der 10 Tage, in denen die folgenden Versuche gemacht wurden, war anzunehmen, daß das hygroskopische Glycerin seine Konzentration verändert hatte.

In der Tat ergab eine Nachprüfung ein spezifisches Gewicht von 1,220, dem etwa 84 Prozent entspricht; die daraus hergestellten Verdünnungen hatten sich entsprechend geändert. Von Zuckerarten wurde Dextrose untersucht, von dem eine bei 20° Celsius gesättigte, wässrige Lösung hergestellt und als 100 Prozent in Rechnung gesetzt wurde. Daraus wurden dann die weiteren Verdünnungen mit Wasser hergestellt. Die Annahme von 100 Prozent ist willkürlich; das Verhältnis der Konzentrationen der Dextroslösungen untereinander ist jedoch so genau als möglich.

Die folgenden Versuchsprotokolle liegen allen weiteren Rechnungen zugrunde.

Tabelle I.

Glycerin. Löschpapier 117. Temp. 16–16,5°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.			
	86	57,3	28,6	aqua.
1,25	18,7	2,6	0,66	0,25
2,5	63	9,5	2,36	0,88
3,75	122	22,2	5,36	1,91
5	183	39,5	9,75	3,55
7,5	295	83,5	22,5	8,15
10	696	120,2	40,25	14,63

Tabelle II.

Glycerin. Filtrierpapier 598 (quer geschnitten). Temp. 15–16°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	86	57,3	43	28,6	17,2	aqua.
2,5	31,5	4,13	2,05	1,25	0,46	0,28
5	104,5	20,5	9,16	5,73	2,41	1,93
7,5	185,5	51,08	23,33	14,5	6	4,91
10	—	93,16	44,08	28	11,66	9,33

³⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 49 (1919).

⁴⁾ W. Gerlach, Chem. Industrie 7, 281 (1884), zitiert in Abderhalden's Biochem. Handlexikon.

¹⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 13, 146 (1913).

²⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 49 (1919).

Tabelle III.

Glyzerin. Filtrierpapier 602 hart (quer).
Temp. 15,5°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	86	57,3	43	28,6	17,2	aqua.
1,25	32	4,5	1,75	1,33	0,55	0,5
2,5	108	18,5	7,75	6	2,16	2,08
3,75	198	42,5	18,5	14	4,83	4,75
5	287	73,5	33	25	8,58	8,5
7,5	—	144,5	71	55,5	19	18,83
10	—	217	118,5	97,5	34,42	33,8

Tabelle IV.

Glyzerin. Filtrierpapier 602 extra hart (quer).
Temp. 16—17°.

	46	6,6	4,25	1,95	1,08	1,0
1,25	46	6,6	4,25	1,95	1,08	1,0
2,5	164	32	18	9,08	4,33	3,83
3,75	258	86,5	38,5	20,75	9,16	8,16
5	430	100	62,5	36	15,5	14,16
7,5	—	206	122	78,5	34	30,0
10	—	309,5	192,5	134,5	61	51,5

Tabelle V.

Dextrose. Löschpapier 117. Temp. 15,2°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,5
2,5	6,16	3,03	1,93	1,53	1,21	1,05
5	26,5	13,5	8,91	6,66	5,33	4,5
7,5	59	31,5	21,5	15,6	12,5	10,416
10	104,5	56,5	39,5	28,5	22,5	18,75

Tabelle VI.

Dextrose. Filtrierpapier Nr. 598 (quer).
Temp. 15°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,8
2,5	3,33	1,91	1,26	0,98	0,76	0,63
5	14,5	8,41	5,66	4,33	3,5	2,75
7,5	34,5	20,16	14	10,33	8,5	6,66
10	69,5	37	26,4	19,5	15,8	12,25

Tabelle VII.

Dextrose. Filtrierpapier 602 hart (quer).
Temp. 15,5°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,5
1,25	2,58	1,41	1,08	0,75	0,58	0,58
2,5	12	5,91	4,25	3,25	2,41	2,33
3,75	27,5	14,5	10	7,66	5,91	5,5
5	47	26,5	19	13,66	10,5	9,8
7,5	100	60	43	30	23,75	22
10	—	106	77	53	42	38,5

Tabelle VIII.

Dextrose. Filtrierpapier Nr. 602 extra hart (quer).
Temp. 15—16°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,8
1,25	8,5	4,38	2,7	2,45	1,61	1,23
2,5	32	18,5	12	9,5	6,83	5,25
3,75	67	40	28	20,5	15	11,5
5	106	60	48	35,5	26	19,5
7,5	196	145	102	76	55	40,5
10	—	235	190	135,5	102	70

Beim kapillaren Aufstieg verschieden konzentrierter wässriger Lösungen von Glyzerin und Dextrose unter sonst gleichen Bedingungen treten drei Größen auf: die Konz. C, die Steighöhe H und die Steigzeit t, welche aufs engste miteinander verknüpft sind, und deren Beziehungen zueinander im folgenden einzeln untersucht wurden.

I. Beziehung zwischen Steighöhe und Steigzeit bei konstanter Konzentration.

Für die Beziehung der Steighöhe zu der Zeit beim kapillaren Aufstieg einer Flüssigkeit hatten Cameron und Bell⁵⁾ und unabhängig Wo. Ostwald⁶⁾ eine Gleichung gefunden von der Form $H = k \cdot t^n$, deren Gültigkeit in späteren Arbeiten von H. Schmidt (loc. cit.) und R. Lucas⁷⁾ bestätigt wurde. Für jede Konzentration und für jedes der verwandten Papiere wurde nun die betr. Formel $H = k \cdot t^n$ mit Hilfe graphischer Konstruktion berechnet und die Anwendung der Formel ergab auch hier eine gute Uebereinstimmung zwischen gefundenen und beobachteten Werten. Die Werte der Konstanten k und n für die einzelnen Gleichungen sind in folgenden Tabellen Ia—Villa zusammengestellt.

Abweichungen zwischen den von mir und von R. Lucas erhaltenen Zahlen, der mit gleichem Papier gearbeitet hatte, möchte ich dem Umstand zuschreiben, daß meine Versuche bei etwas höherer Temperatur stattfanden. Ueber die Abhängigkeit der Steigzeit und Steighöhe von der Temperatur stehen eingehende Untersuchungen noch aus.

⁵⁾ Cameron und Bell, Bull. Nr. 30; Bureau of Soils; W. S. Department of Agriculture; Journal of phys. Chem. 10, 658 (1906).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft II (1908).

⁷⁾ R. Lucas, Koll.-Zeitschr. 21, 105, 192 (1917); 23, 15 (1918).

Tabellen Ia—IVa.

Glyzerin.

Papier	Konz. in Proz.	k	n	Mittel- wert
Ia 117	86	0,224	0,58	0,5
	57,3	0,758	0,51	
	28,6	1,660	0,479	
	aqua.	2,754	0,48	
IIa 598	86	0,276	0,618	0,44
	57,3	1,318	0,450	
	43	1,799	0,454	
	28,6	2,291	0,444	
	17,2	3,467	0,439	
IIIa 602 h.	aqua.	3,758	0,439	0,5
	86	0,141	0,616	
	57,3	0,586	0,5	
	43	0,929	0,49	
	28,6	1,047	0,49	
IVa 602 e. h.	17,2	1,667	0,50	0,53
	aqua.	1,742	0,50	
	86	0,204	0,544	
	57,3	0,478	0,500	
	43	0,549	0,578	
	28,6	0,794	0,517	
	17,2	1,12	0,538	
	aqua.	1,239	0,531	

Tabellen Va—VIIIa.

Dextrose.

Papier	Konz. in Proz.	k	n	Mittel- wert
Va 117	100	0,955	0,51	0,5
	66,6	1,429	0,48	
	50	1,738	0,47	
	33,3	2,028	0,47	
	20	2,16	0,50	
VIa 598	12,5	2,34	0,50	0,463
	100	1,429	0,46	
	66,6	1,841	0,47	
	50	2,239	0,46	
	33,3	2,559	0,46	
VIIa 602 h.	20	2,818	0,46	0,5
	12,5	3,141	0,47	
	100	0,662	0,51	
	66,6	1,023	0,49	
	50	1,202	0,49	
VIIIa 602 e. h.	33,3	1,380	0,49	0,5
	20	1,517	0,50	
	12,5	1,585	0,50	
	100	0,371	0,56	
	66,6	0,616	0,50	
	50	0,691	0,47	
	33,3	0,794	0,51	
	20	0,977	0,50	
	12,5	1,094	0,52	

Die empirisch gefundene Formel $H = k \cdot t^n$ ist dem Vorgang des kapillaren Aufstieges zwar sehr angepaßt, aber sie ist nicht genügend eindeutig in bezug auf die Konstanten k und n , über die weiter nichts ausgesagt wird.

Einer Arbeit von R. Lucas (loc. cit.) zufolge gibt es eine Gleichung, aus der die Natur der Konstanten k hervorgeht.

Setzt man in $H = k \cdot t^n$

$$K = k \frac{1}{n}$$

Dann wird $H^n = K \cdot t$

Bezeichnet man mit

ω die Oberflächenspannung,

η die Zähigkeit,

r den Radius der Kapillaren des Papiers (die kreisförmig im Querschnitt gedacht sind),

d den Randwinkel bei nicht vollkommener Benetzung,

so wird, unter Voraussetzung, daß H gegenüber der maximalen Steighöhe klein ist,

$$H^2 = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \cdot t.$$

Diese Gleichung geht in die obige Formel von Ostwald über, wenn man

$$n = 0,5 \text{ und}$$

$$K = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cos d \text{ setzt.}$$

In den Tabellen Ia—VIIIa bewegen sich die Zahlen sämtlicher n -Werte so nahe um 0,5 herum, daß man annehmen kann, daß allen Gleichungen der gleiche Wert 0,5 für n zukommt. (Es würde sich also um Parabeln handeln.)

Die Uebereinstimmung ist bei Dextrose genauer, da auch den Messungen mit Dextrose weniger Fehler zugrunde liegen, wie mit dem durch sein wasseranziehendes Vermögen veränderlichen Glyzerin. Auch dürfte die nicht genau gleiche Temperatur, bei der die Versuche stattfanden, für die eine oder andere Abweichung verantwortlich zu machen sein.

Sofern es sich bei Glyzerin und Zucker um Stoffe handelt, die die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft nicht wesentlich herabsetzen, so bleibt eine Aenderung der Oberflächenspannung bei Aenderung der Konzentration unbemerkt und für Glyzerin und Zucker in wässriger Lösung ist praktisch ω als konstant zu betrachten.

Unter dieser Voraussetzung und bei Verwendung wässriger Lösungen und gleichem Papier ist demnach der Ausdruck

$$\left(\omega \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \right)$$

praktisch von der Konzentration unabhängig und als konstant zu betrachten.

Es wäre demnach

$$\frac{1}{k^2} = K = \frac{\text{konst.}}{\eta}$$

$$\text{oder } \eta \cdot K = \text{konst.}$$

Dies ist die Gleichung einer rechtwinkligen Hyperbel. In den Gleichungen der Tabellen Ia—VIIIa repräsentieren demnach die Werte für die Konstante k die Faktoren, die den Unterschied in der Steigzeit für die gleiche Höhe bewirken. Der wesentlichste Faktor ist erfahrungsgemäß die Viskosität, die nach obiger Formel dem Wert für k umgekehrt proportional zu setzen ist.

Bei Bestimmung der Viskosität von Glycerin und Dextrose habe ich mich nicht des üblichen Viskosimeters nach W. Ostwald bedient, da die Ausflußzeiten bei Zimmertemperatur für Glycerin zu groß wurden, sondern ich benutzte das kleine, nicht gebogene Modell des Stalagmometers von Traube für die Bestimmung der Oberflächenspannung von viskösen Flüssigkeiten und bestimmte die Ausflußzeit derjenigen Flüssigkeitsmenge, die in dem durch Marken abgegrenzten Volumen sich befand. Bezeichnet η die Zähigkeit und z die beobachtete Ausflußzeit, bei konstanter Temperatur, dann gilt für diese Temperatur

$$\eta : \eta_0 = z : z_0.$$

Die Temperatur betrug 19° Celsius und nach Thorpe und Rodger⁸⁾ beträgt für Wasser

$$\eta_0 = 0,0100.$$

$$\text{Demnach } \eta = \frac{z}{z_0} \cdot 0,0100.$$

Die Messungen bei Dextrose waren bei einer Temperatur von $17,8^\circ$ gemacht. Für diese Temperatur ist $\eta_0 = 0,0110$. Die so erhaltenen Werte sind in folgenden Tabellen IX und X gegeben.

Für Flüssigkeiten, die ihre Oberflächenspannung nicht merklich mit der Konzentration ändern, ergab sich (bei konstanter Temperatur)

$$K \cdot \eta = \text{konst.}$$

Legt man den Rechnungen die Beobachtungen bei Papier 602 hart (Tab. III und VII) zugrunde, die der Bedingung $n = 0,5$ am nächsten kommen, so zeigen folgende Tabellen XI und XII wenigstens für Dextrose eine befriedigende Konstanz, während die Abweichungen für Glycerin beträchtlicher sind.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß sowohl den Konzentrationswerten wie auch den

⁸⁾ Thorpe und Rodger, Proc. Roy. Soc. 55, 148 (1894).

Viskositätsbestimmungen keine große Genauigkeit zukommt; außerdem sind noch die bei allen Kapillarsteigversuchen nur schwer vermeidbaren Beobachtungsfehler in Betracht zu ziehen.

Tabelle IX.

Glycerin bei 19° .

Konz. in Proz.	Ausflußzeit in Minuten	η
86	70	$8578,0 \times 10^{-4}$
57,3 *	—	1300,0
43	2,83	349,2
32,25	1,90	232,8
28,6 *	—	209,0
24,8	1,53	187,4
19,1	1,23	150,7
17,2 *	—	142,5
12,45	1,05	128,6
6,8	0,93	110,2
4,3	0,88	107,8
aqua.	0,816	100,0

* Durch graphische Interpolation ermittelt.

Tabelle X.

Dextrose bei $17,8^\circ$.

Relative Konz. in Proz.	Ausflußzeit in Minuten	η
100	17,20	$1081,0 \times 10^{-4}$
80	8,95	562,5
66,6	5,95	374,0
50	4,08	256,0
33,3	2,91	182,8
20	2,33	146,4
aqua.	1,75	110,0

Tabelle XI.

Glycerin. Papier 602 hart.

Konz. in Proz.	$k^2 = K$	$\eta \cdot K$
86	0,0198	$170,7 \times 10^{-4}$
57,3	0,343	446,0
43	0,864	301,7
28,6	1,096	229,0
17,2	2,778	395,8
aqua.	3,034	303,4

Tabelle XII.

Dextrose. Papier 602 hart.

Konz. in Proz.	$k^2 = K$	$K \cdot \eta$
100	0,438	$473,4 \times 10^{-4}$
66,6	1,046	391,2
50	1,444	370,5
33,3	1,904	346,5
20	2,301	336,8
aqua.	3,034	333,7

Stellt man die Beziehung zwischen der Konzentration und den Werten für k aus der Formel $H = k \cdot t^{0,5}$ graphisch dar, so findet man, daß gemäß den Fehlerquellen das Kurvenbild für Dextrose ein genaueres wird als das für Glycerin. Fig. 1 stellt die $C-k$ -Kurve für Dextrose dar.

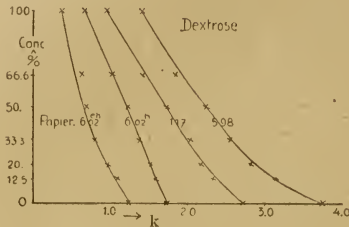


Fig. 1

Die verschiedenen Papiersorten ordnen sich in die Kurvenschar nach dem Grade ihrer Durchlässigkeit ein, resp. nach der Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Höhe vom Wasser erreicht wird. Es ist die gleiche Reihenfolge, die R. Lucas für die Filtriergeschwindigkeit und für die Porengröße fand. — Für eine bestimmte Konzentration sind die Werte von k um so größer, je poröser das Papier ist, und umgekehrt. Mit abnehmender Konzentration wächst bei ein und demselben Papier der Wert für k und ist am größten bei Wasser. Der Konzentrationsbereich zwischen Wasser einerseits und der gesättigten Dextroselösung bzw. einer 100 prozentigen Glycerinlösung andererseits ist nur ein Ausschnitt aus der Kurve, die vielmehr nach beiden Seiten weiter verlaufend gedacht werden muß. Die Kurven nähern sich der Konzentrationsachse immer mehr und werden sie schließlich in einem Punkte treffen, wo $k = 0$ ist, resp., da k umgekehrt proportional der Viskosität ist, wo die Viskosität einen solchen Wert erreicht hat, bei dem ein Aufsteigen im Papier überhaupt nicht mehr stattfinden kann. — Die Schnittpunkte mit der k -Achse sind insofern willkürlich, als die k -Achse durch die Konzentration 0 resp. Wasser gelegt wurde, mithin die Schnittpunkte die k -Werte für Wasser darstellen. Die Kurve ist jedoch darüber hinaus verlängert und muß sich einer Geraden nähern, die einer Flüssigkeit von denkbar geringster Viskosität, demnach größtem k -Wert entspricht.

Würde man demnach statt der Konzentration die Viskosität als Ordinate nehmen, dann würde man eine graphische Beziehung zwischen den k -Werten der Papiere und der Viskosität für alle Werte von η erhalten. Da die Steig-

geschwindigkeitskonstante k auch vom Radius r abhängt, so hat man auch eine graphische Darstellung der Steigzeit für Kapillarsysteme aller Grade, vom dichtesten Papier an bis zur weitesten Glaskapillare. Diese Kurven würden dann den kinetischen Vorgang beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier für eine bestimmte Flüssigkeit bei gleicher Temperatur vollständig wiedergeben; vorausgesetzt dabei ist, daß die Oberflächenspannung sich mit Zunahme der Konzentration nicht merklich ändert.

Durch die Oberflächenspannung wird nur die maximale Steighöhe beeinflusst, die jedoch mit Papier experimentell nur angenähert darzustellen ist wegen verschiedener Umstände, darunter auch dem, daß gute Filtrierpapiere im Handel nicht in Streifen zu erhalten sind, die lang genug sind.

Setzt man zu Wasser etwas Saponin- oder Essigsäure, wodurch die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft stark vermindert wird, so findet sich kein Unterschied von reinem Wasser in bezug auf die Zeit, die die Flüssigkeit braucht, um eine bestimmte Höhe zu erreichen.

II. Beziehung von Konzentration zur Höhe bei konstanter Zeit.

Sehr ähnlich den $C-k$ -Beziehungen sind diejenigen zwischen der Konzentration der Lösung zu den Höhen, die in gleichen Steigzeiten erreicht werden. Die Höhenwerte wurden durch graphische Interpolierung ermittelt aus den Daten der Versuche I—VIII und in folgendem sei eins dieser Protokolle in Tab. XIII wiedergegeben.

Tabelle XIII.

Dextrose. Papier 117.

Konz. in Proz.	Steigzeit in Minuten			
	10	20	30	60
	Höhe in cm			
100	3,125	4,25	5,25	7,65
66,6	4,25	6	7,25	10,25
50	5,25	7,25	8,75	12,5
33,3	5,75	8,5	10,25	14,37
20	6,7	9,5	11,62	—
12,8	7,3	10,35	12,65	—
aqua.	8,375	11,4	13,62	18,12

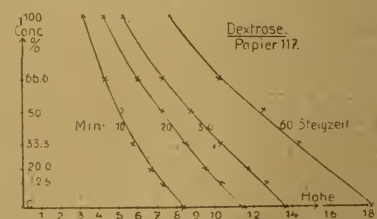


Fig. 2

Die graphische Darstellung in Fig. 2 läßt die große Ähnlichkeit erkennen mit dem

Kurvenbild der Fig. 1. Auch hier ist die Kurve nach beiden Seiten verlängert zu denken und nähert sich wie dort mit steigender Konzentration einem Maximum an Viskosität, für das $t = 0$ wird und nach der anderen Seite einem geometrischen Ort für das Minimum der Viskosität, für das t die oberste Grenze wird. (Gase?)

Genauere Untersuchungen, bei denen statt der Konzentration die Viskosität aufgetragen wird, werden die Beziehungen zwischen der $C-k$ - und der $C-H$ -Kurve besser mathematisch erfassen lassen, und würden dazu beitragen, die Viskosität in klare Beziehung zu bringen zu dem komplexen Phänomen des kapillaren Aufstieges in Papieren.

III. Die Beziehung zwischen Konzentration und Zeit bei konstanter Höhe.

Nimmt man an, daß eine ähnliche Beziehung, wie zwischen H und t bei konstanter Konzentration in Form der Gleichung $H = k \cdot t^n$ besteht, auch für die Beziehung von C zu t bei gleicher Höhe gilt, so würden die Logarithmen der Werte von C und t in eine gerade Linie zu liegen kommen. Die Fig. 3 läßt eine solche Beziehung als möglich erscheinen, aber, wie die Fig. 4 zeigt, kommen die logarithmierten Werte anstatt in eine gerade Linie in eine ähnliche Kurve zu liegen. Die Beziehung von C zu t bei konstanter Höhe muß demnach anderer Natur sein.

Bei Analysierung der Kurve ergibt sich jedoch eine Möglichkeit, unter bestimmter Annahme doch eine ähnliche Beziehung zu erhalten, die eine numerisch ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung liefert.

Die Glycerinkonzentration schwankt zwischen 100 und 0 Prozent. — Das gleiche gilt für Dextrose unter Berücksichtigung der oben erwähnten willkürlichen Festsetzung einer bei Zimmertemperatur gesättigten Dextroslösung gleich 100 Prozent. — Praktisch ist aber schon 1 Prozent in bezug auf Steighöendifferenz bei gleichen Zeiten nicht mehr zu unterscheiden. Das für solche Messungen in Betracht kommende Konzentrationsbereich wäre dann zwischen 100 Prozent und 1 Prozent, also zwischen den Logarithmen derselben 2 und 0 als Grenzen eingeschlossen.

In Fig. 3 verläuft die Kurve für $H = 5$ folgendermaßen. Die Kurve beginnt bei der Konzentration 0 in einem Punkte der t -Achse, der dem Wert für die Steigzeit für Wasser bis

zur Höhe $H = 5$ entspricht. Nach steilem Verlauf im Anfang flacht sich die Kurve ab und nähert sich allmählich einem bestimmten Wert für t , der einer Konzentration von 100 Proz. entspricht. Dieser Wert ist ein endlicher, und die Kurve läuft für Glycerin nicht weiter. Der asymptotische Verlauf ist nur ein scheinbarer. Die Kurve ist vielmehr von zwei bestimmten Punkten begrenzt.

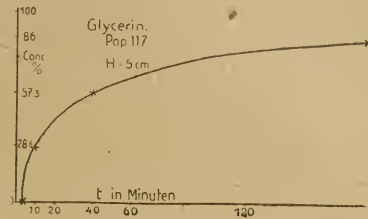


Fig. 3

Die graphische Darstellung der Logarithmen von C und t in Fig. 4 gibt für den gleichen Fall folgenden Verlauf:

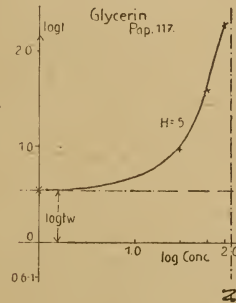


Fig. 4

Die Kurve beginnt bei der höchsten Konzentration ($\log \text{Konz.} = 2,0$). Die Kurve verläuft anfangs steil, dann flacher werdend und nähert sich scheinbar asymptotisch einer Geraden, die parallel zur ($\log \text{Konz.}$)-Achse ist und für welche gilt $\log t = \text{konstant}$. t ist hier der Wert für Konzentration 0 Prozent, also für Wasser, und bedeutet die Steigzeit für Wasser bis zur Höhe $H = 5$. Da der Endpunkt der Kurve bei demjenigen $\log t$ -Wert liegt, der der Konzentration 0 Prozent entspricht, letzterer Logarithmus aber nicht darstellbar ist, so ist der Verlauf der Kurve tatsächlich asymptotisch. Praktisch ist aber, wie gesagt, schon 1 Prozent Glycerin gleich Wasser zu setzen, und der Schnittpunkt der Kurve mit der $\log t$ -Achse gibt den Wert für t , den Wasser für die betreffende Steighöhe hat. Nimmt man daher diesen Schnittpunkt als Koordinatenanfang, transformiert man also die $\log t$ -Werte zu ($\log t - \log t_0$), dann kann man eine ähnliche

Beziehung wie oben $H = k \cdot t^n$ hier zwischen $\log C$ und $(\log t - \log t_0)$ annehmen. Es bestände also die Gleichung:

$$\log C = \beta \cdot (\log t - \log t_0)^\gamma.$$

Mithin müßte die graphische Darstellung der Gleichung

$\log (\log C) = \log \beta + \gamma \log [\log t - \log t_0]$ eine gerade Linie geben.

Diese Gleichung wurde auf die Versuchsprotokolle I—VIII angewandt und im folgenden sei der Raumersparnis halber nur das Protokoll für den Versuch I gegeben in den Tab. Ib und Ic.

Tabelle Ib.

Konz. in Proz.	H = log Konz.	1,25 log t	2,5 log t	3,75 log t	5 log t	7,5 log t	10 log t
86	1,934	1,273	1,799	2,086	2,262	2,469	2,842
57,3	1,758	0,4248	0,977	1,345	1,596	1,921	2,080
26,6	1,456	0,8195 ⁻¹	0,3729	0,729	0,989	1,352	1,604
Wasser	—	0,3979 ⁻¹	0,9459 ⁻¹	0,282	0,550	0,911	1,165

Tabelle Ic.

log (log Konz.)	log t — log t ₀						
	H = 1,25	2,5	3,75	5	7,5	10	
0,286	1,875	1,853	1,8039	1,710	1,558	1,677	
0,245	1,0269	1,0318	1,0631	1,038	1,010	0,914	
0,163	0,4216	0,427	0,4467	0,437	0,4409	0,439	
	log [log t — log t ₀]						Mittelwerte
	0,25164	0,2678	0,256	0,233	0,1927	0,224	0,246
	0,01152	0,0136	0,0265	0,0162	0,00453	0,9613 ⁻¹	0,00584
	0,62445 ⁻¹	0,6304 ⁻¹	0,650 ⁻¹	0,6404 ⁻¹	0,644 ⁻¹	0,6429 ⁻¹	0,6378 ⁻¹

Es ist bemerkenswert, daß die Werte für $(\log t - \log t_0)$ bei einer beliebigen Konzentration die gleichen sind für alle Höhenwerte, mithin einen für die betreffende Konzentration charakteristischen Wert liefern [vergl. $\left(\frac{h}{H-h}\right)$ bei dem Aufstieg verdünnter Säuren]. Nimmt man die Mittelwerte der $\log (\log t - \log t_0)$ und trägt sie auf der Abszisse und die $\log (\log C)$ auf der Ordinatenachse auf, dann liefern die zugeordneten Koordinaten Schnittpunkte, die bemerkenswert genau auf einer geraden Linie liegen, deren Gleichung lautet:

$$\log (\log C) = 0,244 + 0,2 \log (\log t - \log t_0)$$

$$\text{oder } \log C = 0,244 \cdot (\log t - \log t_0)^{0,2}$$

Tabelle Id.

Papier 117.

Konzentration von Glycerin

beob- achtet	berechnet für H =					
	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
86	91,2	95,5	93,3	89,1	81,2	87,1
57,3	57,8	57,5	58,8	57,5	56,2	52,4
28,6	29,8	29,5	30,9	30,2	30,2	30,2

Bestimmt man mit Hilfe dieser Gleichung aus der Zeit, welche einerseits Wasser, andererseits die zu untersuchende Lösung brauchen, um eine bestimmte gleiche Höhe zu erreichen, die Konzentration der Lösung, so findet man, wie Tab. Id zeigt, eine in Anbetracht der Fehler gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung.

Die Uebereinstimmung bei Dextrose ist ebenfalls eine relativ gute, wie die analoge Berechnung aus Versuch VIII in folgender Tab. VIId zeigt.

Tabelle VIId.

Papier 602 extra hart.

Konzentration für Dextrose in Proz.

beob- achtet	berechnet für H =					
	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
100	104,2	103,3	102,1	95,9	87,3	—
66,6	64,1	69,3	69,9	62,3	69,3	66
50	40	46,8	51,2	50,8	50,8	54,7
33,3	35,9	36,3	36,9	36,9	37,1	38,8
20	19,2	23,1	24,2	24,2	24,2	27
12,5	10	13,6	14,5	13,8*	13,1	13,4

Die Gleichungen für die Versuche I—VIII, welche in gleicher Weise errechnet die Be-

ziehung von Konzentration zur Steigzeit wieder-
geben, sind in folgender Tab. XIV zusammen-
gestellt.

Tabelle XIV.
 $\log \text{Konz.} = \beta \cdot [\log t - \log t_0]^v$

	Papier	β	v
Glycerin	I 117	1,75	0,2
	II 598	1,75	0,16
	III 602 e. h.	1,79	0,21
	IV 602 h.	1,77	0,16
Dextrose	V 117	2,14	0,28
	VI 602 h.	2,14	0,20
	VII 598	2,14	0,32
	VIII 602 e. h.	2,06	0,30

Die Gleichungen für Glycerin sowohl wie
für Dextrose weichen untereinander sehr wenig
voneinander ab, was dafür zu sprechen scheint,

daß die Eigenart des Papiers, das zur Messung
benutzt wird, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Methode ist ein Annäherungsverfahren
und theoretisch läßt sich zur Zeit noch nichts
über die Natur der Konstanten sagen; es bedarf
weiterer exakter Messungen auf diesem Gebiete,
bei denen eventuell auch der Einfluß der
Temperatur und der Oberflächenspannung in
Rücksicht zu ziehen ist.

Zusammenfassung.

1. Die Steiggeschwindigkeitskonstante k des
kapillaren Aufstiegs ist der Viskosität der Flüssig-
keit umgekehrt proportional.

2. Es ist möglich, die Konzentration der
Flüssigkeit aus dem Vergleich der Steigzeit
derselben mit reinem Wasser angenähert zu
berechnen.

Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden.

Von Heinrich Puchner (Weihenstephan). (Eingegangen 14. Dezember 1919.)

Ueber die „Hysteresis“ humoser wässriger
Lösungen ist vom Verfasser¹⁾ bereits
früher in dieser Zeitschrift berichtet und dabei
betont worden, daß die Flüssigkeit, in der
humose Böden aufgeschwemmt sind, durch
deren Anwesenheit zur humosen wässrigen
Lösung wird. Die Vorgänge, welche sich bei
der Hysteresis wässriger Aufschwemmungen
humoser Böden abwickeln, sind demnach dop-
pelter Art. Einmal unterliegt die humos gewordene
Aufschwemmungsflüssigkeit der „Hysteresis“
und andererseits sind auch die schwebenden
humosen Bodenteilchen daran beteiligt.

Die „Hysteresis“ humoser wässriger Lö-
sungen konnte Verfasser nach den damaligen
Untersuchungen in ihrer Wirkung dahin kenn-
zeichnen, daß sich auf Kosten der gelösten
Stoffe unter wahrscheinlicher Mitwirkung niederer
Lebewesen eine sich als Niederschlag absetzende
Trübung einstellt, welche mineralische
und humose Gele sowie kristallinische
Substanz von saurer Beschaffenheit und
der Eigenschaft der Flüchtigkeit, der leich-
ten Löslichkeit in heißem und schweren
Löslichkeit in kaltem Wasser enthält.

Diese Ergebnisse müssen selbstredend mit
Berücksichtigt werden, wenn man zur richtigen
Beurteilung dessen kommen will, was eintritt,
wenn man humose Böden aufschwemmt und
die Suspension stehen läßt.

Als Versuchsboden wurde wie in den früheren
Untersuchungen ein sichtlich dem „Uebergangs-
moor“²⁾ angehörender Torf mit mäßigem, aber
stark wechselndem Kalkgehalt benützt. Zur
Aufschwemmung kamen je 50 g des auf einer
Knochenmühle zerkleinerten Torfes, welcher
zunächst zur allmählichen sicheren Vertreibung
der den einzelnen Teilchen anhaftenden Luft-
hüllen in einer geräumigen Porzellanschale mit
Wasser von gewöhnlicher Temperatur in anfangs
ganz geringen, nach beginnender Durchfeuchtung
immer mehr gesteigerten Mengen geknetet
würde. Darauf folgte zur Trennung der gröberen
und feineren Teilchen des Torfbreis voneinander
nach weiterer Zufuhr von Wasser ein zwei-
stündiges Kochen, dem sich unter weiterer
Verdünnung bis auf eine Gesamtflüssigkeits-
menge von 5 Litern ein Einfüllen in entsprechend
große Glasflaschen anschloß, deren Hals durch
einen Gummistopfen verschlossen wurde.

Die unter durchaus gleichartigen Verhält-
nissen in mehreren Flaschen nebeneinander
untergebrachten Aufschlammungen unter-
lagen nun in verschiedenen zeitlichen
Intervallen der Untersuchung. Beim
Einfüllen in die Aufbewahrungsgefäße zeigten
die trüben Flüssigkeiten deutlich saure Re-
aktion. Aus dem Inhalt der ersten Flasche

²⁾ Unter „Uebergangsmoor“ ist hier ein infolge
des niederschlagreichen Klimas oberflächlich ausge-
waschenes und in hochmoorähnliche Beschaffenheit
übergegangenenes Niedermoor zu verstehen.

¹⁾ H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 25, 196 (1919).

wurde sofort mittels Pipette aus der Mitte der Aufschwemmung eine solche Menge entnommen, daß diese nach dem Durchgang durch ein Filter genau das Volumen von 500 ccm aufwies. Der Filterrückstand zeigte schwaches Brausen mit HCl. Die klare gelbe Lösung aber kam behufs Feststellung der darin enthaltenen Rückstandsmenge zur Eindampfung. Das Gleiche geschah mit den nach später erfolgter Klärung nun alkalisch gegen Lackmus reagierenden Flüssigkeiten der einzelnen Flaschen in zeitlichen Pausen von ungefähr vier Wochen. Die in der Platinschale auf dem Wasserbade erzielten Rückstände wurden bei 105 °C getrocknet, dann gewogen und geglüht, wobei nach kurzer Schwärzung und Entwicklung von Geruch nach Torfrauch Weißbrand ohne Schmelzung eintrat.

Die Ergebnisse der Wägungen bei den wiederholt vorgenommenen Untersuchungen ließen nun weder Uebereinstimmung noch Gesetzmäßigkeiten erkennen. Bald nahmen die Gesamtrückstände wie die Glühverluste der zu den aufeinander folgenden Zeitpunkten entnommenen Flüssigkeitsmengen fortdauernd in geringem Maße ab und die Glührückstände dementsprechend meistens zu. Bei anderen Versuchsreihen wieder zeigten die Rückstände und Glühverluste andauernde, wenn auch geringe Schwankungen zwischen Zu- und Abnahme. Für die Abnahmen der Gesamtrückstände und Glühverluste infolge des Stehens der Aufschwemmungen läßt sich leicht eine Erklärung finden, denn es wurde in den früheren Untersuchungen festgestellt, daß die „Hysteresis“ humoser wässriger Lösung, wie sie auch im vorliegenden Fall als Aufschwemmungsflüssigkeit für die festen humosen Bodenteilchen gegeben war, mit einer auf Kosten der gelösten Bestandteile, und zwar vornehmlich der organischen, einhergehenden Trübung und Niederschlagsbildung verbunden ist. Diese Trübung entgeht beim Stehen humoser wässriger Aufschwemmungen der Beobachtung deshalb, weil sie durch die noch schwebenden Bodenteilchen verdeckt wird und bei deren Absetzung mit nach unten wandert. Aus dem Umstande, daß aber auch zuweilen die Abnahmen der Rückstände und Glühverluste durch Zunahmen unterbrochen waren, dürfen wir wohl folgern, daß die in der humosen wässrigen Lösung verteilten festen Bodenteilchen, auch wenn sie sich schon abgesetzt haben, nicht vollkommen indifferent gegen die

Flüssigkeit bleiben. Hierzu möchte Verfasser unter Vorbehalt das Ergebnis von Separatversuchen mitteilen, wonach sich um so deutlichere Zunahmen bemerkbar machten, je länger der Versuchstorf vor der Aufschlammung dem Kochen unterzogen worden war. Die dabei schon während des Kochens zuweilen eintretende alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier kann einen Hinweis dafür bieten, daß infolge der fortgesetzten Verdampfung die in den früheren Versuchen festgestellten flüchtigen sauren Verbindungen vollkommen zu entweichen und die absorptiv spaltenden Humuskolloide zerlegend auf vorhandenes Kalziumkarbonat einzuwirken vermögen.

Mehr Wert als diesen auf hypothetischer Grundlage beruhenden Betrachtungen möchte Verfasser aber Wahrnehmungen beilegen, deren Erzielung unter Zuhilfenahme des Mikroskopes möglich war.

So zeigte sich schon einige Zeit nach Aufstellung der wässrigen Aufschwemmungen in den Rückständen langsam eingetrockneter Tropfen der geklärten Flüssigkeit, welche auf den Objektträger gebracht worden waren, deutliche Gasbläschenbildung. Diese Gasbläschen entwandten nun keineswegs beim längeren Stehen der Flüssigkeiten aus diesen, auch dann nicht, wenn sie offen aufbewahrt wurden. So zeigt Abb. 2 das mikroskopische Bild eines Tropfenrückstandes, der aus einer zwei Jahre aufbewahrt gewesenen Stammflüssigkeit gewonnen wurde. Auf den äußeren Klebstoffrand, dessen Ausbildung offenbar auf das Vorhandensein eines gelatineartigen humosen Kolloides zurückzuführen ist, folgt nach innen sofort eine mit größeren und kleineren Gasbläschen gespickte Zone, in welcher diese Gebilde nach noch so langer Aufbewahrung des Präparates unverändert erhalten bleiben, weil sie durch die schützende kolloide Schichte darüber vor Verflüchtigung bewahrt bleiben. Zu Beginn der Hysteresis sind die Bläschen klein und vereinzelt in den Tropfenrückständen zu erkennen, genau so wie es Verfasser³⁾ bei der „Hysteresis“ humoser wässriger Lösungen festgestellt hat (Abb. 1). Später werden sie immer zahlreicher und größer (Abb. 2).

Die innere Zone der Tropfenrückstände läßt unter Zurücktreten oder Fehlen der Gasbläschen anfangs genau dieselben kristallinen Abschei-

³⁾ H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 25, 196 (1919).

dungen erkennen, wie sie Verfasser⁴⁾ in den Tropfenrückständen aus rein wässrigen humosen Lösungen ohne suspendierte feste humose Teilchen gewonnen hat. Nur waren die Gebilde

aber später, nach viele Monate langer Aufbewahrung der gefüllten Gefäße, nicht mehr möglich, bestimmte Kristallgebilde in den Tropfenrückständen zu erkennen. Vielmehr stellt sich



Abb. 1

Beginnende Bläschenbildung in Tropfenrückständen humoser wässriger Flüssigkeit aus Uebergangsmoor (Vergr. 200).

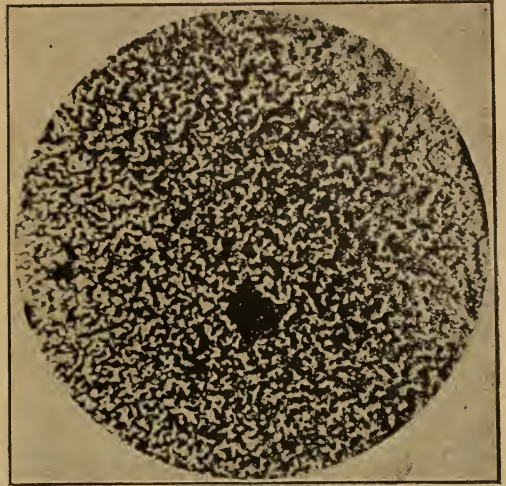


Abb. 3

Innere Zone eines Tropfenrückstandes aus zwei Jahre gestandener wässriger Aufschwemmung von Uebergangsmoor (Vergr. 200).

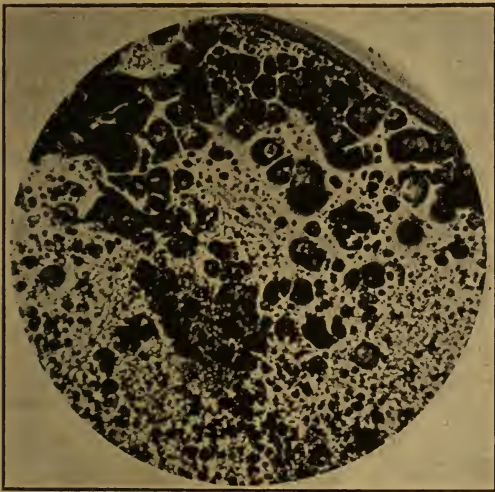


Abb. 2

Randzone eines Tropfenrückstandes aus zwei Jahre gestandener wässriger Aufschwemmung von Uebergangsmoor mit starker Bläschenbildung (Vergr. 200).

schwächer entwickelt, was mit der hier stärkeren Verdünnung der Versuchsflüssigkeit zusammenhängen dürfte. Bezeichnender Weise ist es

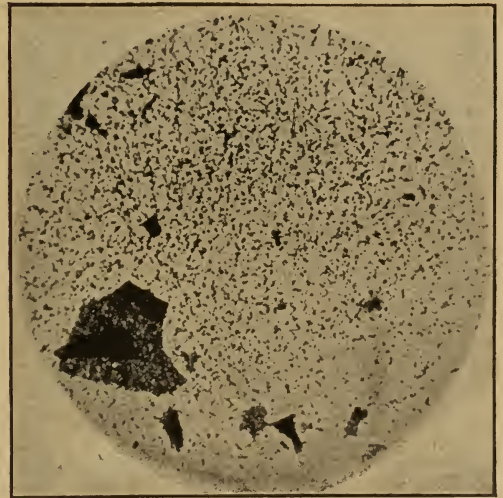


Abb. 4

Innere Zone eines Tropfenrückstandes aus zwei Jahre gestandener wässriger Aufschwemmung von Uebergangsmoor (Vergr. 200).

dem Auge ein unentwirrbares Gemenge von winzigen Gebilden dar, das aber gleichwohl nach einem bestimmten Formenrhythmus angelegt zu sein scheint (Abb. 3 und 4). Dazwischen finden sich vereinzelt unregelmäßig geformte

⁴⁾ H. Puchner, loc. cit.

hautartige Fetzen von durchscheinender Beschaffenheit, welche dem eben beschriebenen Teilchengewimmel aufgelagert erscheinen und dasselbe unter sich mehr oder weniger deutlich doch noch erkennen lassen.

Es darf wohl als logisch bezeichnet werden, diese Veränderung mit der Theorie von den absorptiv schwach und stark gesättigten Kolloidkomplexen in Zusammenhang zu bringen. Durch das jahrelange Stehen der humosen Aufschwemmung können wir uns bei Gegenwart der verhältnismäßig reichlich vorhandenen kristalloiden Bestandteile des Versuchstorfes eine so starke fortgesetzte absorptive Spaltung derselben und absorptive Anlagerung der Spaltungsprodukte an vorhandene humöse wasserlösliche Kolloide denken, daß ein Erscheinen der Kristalloide mit rein kristalliner Ausbildung in den Tropfenrückständen nicht mehr möglich ist. Sehen wir von den möglicherweise nach Verfasser⁵⁾ früheren Untersuchungen gleichfalls in geringen Mengen vorhandenen kristallinischen organischen Verbindungen ab und ziehen nur den sicher nachgewiesenen Kalk in Betracht, so würde hiernach auch nicht nur die mit fortschreitender Zeit zunehmende Gegenwart von Gasbläschen in den Randzonen der Tropfenrückstände eine Erklärung finden können, sondern auch der Eintritt alkalischer Reaktion in der Flüssigkeit verständlich werden.

Aber auch die vorhandenen wasserlöslichen humosen Kolloide müssen durch diese Anlagerung eine weitgehende Veränderung in ihrem Verhalten erleiden. Das Auftreten von hautartigen Fetzen in den Tropfenrückständen aus gealterter humoser Flüssigkeit (Abb. 3 und 4) wird nämlich dadurch in ein besonderes Licht gerückt, daß diese Erscheinung bei der Verwendung von frischer oder nur mäßig lange Zeit gestandener humoser Flüssigkeit niemals beobachtet werden konnte. Und die Frage, ob wir hier nicht vor einem mit einer Gerbung der kolloiden Humusgallerte durch Salze und ihre Spaltungsprodukte gleichbedeutenden Vorgang stehen, der während der Eintrocknung der Lösung zum Abschluß kommt, erscheint nicht zu weit hergeholt.

Im Zusammenhang damit möchte Verfasser deshalb noch auf eine Reihe von Beobachtungen zurückkommen, welche sich beim Eindampfen von verschieden alter humoser Flüssigkeit im Anschluß an die bisher besprochenen Unter-

suchungen ergaben. Es handelt sich dabei um die makroskopischen Bilder, welche die in der Platinschale auf dem Wasserbad gewonnenen Verdampfungsrückstände liefern.

Als Vergleichsmaßstab sei an die Spitze der nachfolgenden Betrachtungen das Aussehen der Rückstände eingedampfter wässriger reiner kristalloider und reiner kolloider Lösungen gestellt. Die Lösung einer kristallinischen Substanz hinterläßt nach dem Eindampfen, sofern sie sich dabei nicht zersetzt hat, einen gleichmäßigen, zusammenhängenden Ueberzug auf der Innenwand der Abdampfschale als Rückstand. Eine eigene Abbildung erübrigt sich hierfür. Wesentlich anders sieht schon der Rückstand einer reinen wässrigen Kolloidlösung aus. Abb. 5 stellt beispielsweise das Ergebnis der Abdampfung einer zehnprozentigen reinen Tanninlösung dar. Der Rückstand ist hier nicht zusammenhängend, sondern durch eine Unzahl von radialen feinsten Sprüngen in gleichmäßigen Abständen durchzogen. Im Mittelpunkt des Rückstandes, wo alle diese Linien zusammenreffen, kann sich eine kleine Rückstandsmenge von der Schalenwand ablättern.

Wieder anders sehen nun die Rückstände solcher Lösungen aus, welche kristalline und kolloide Substanzen nebeneinander enthalten und dabei noch dazu, wie im vorliegenden Falle, mit Gasbläschen durchsetzt sind. So gibt Abb. 6 das Aussehen des Rückstandes wieder, der durch Eindampfen von 200 ccm der humosen Versuchstorf-aufschwemmung unmittelbar nach Klärung der Flüssigkeit gewonnen wurde. Während des Eindampfens bilden sich auf dem Schalenboden Gasperlen, welche sich infolge der Zähigkeit der immer konzentrierter werdenden Flüssigkeit teilweise bis zur Eintrocknung des Rückstandes erhalten und sich mit einer Hülle von ausgeschiedenen braunen Gelflocken umgeben. In dem Maße, als in der äußeren Peripherie des Bodens der Abdampfschale an den Rändern der sich immer mehr zurückziehenden Flüssigkeit die Gasbläschen platzen, verflechten sich die sie umgebenden benachbarten Gelringe zu einem unregelmäßigen Gewirr wellenförmig ineinander verschlungener Linien, das in Abb. 6 deutlich erkannt werden kann. In der Mitte des Rückstandes erhalten sich die Gasbläschen bis zuletzt. Die zur Abscheidung gekommene Gelsubstanz kann daher die Wandung der Platinschale unterhalb der daran haftenden Bläschen nicht überziehen,

⁵⁾ H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 25, 196 (1919).



Abb. 5

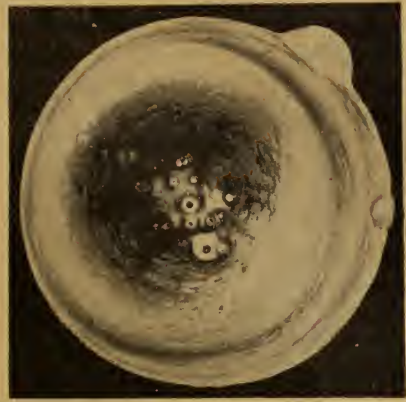


Abb. 6



Abb. 7

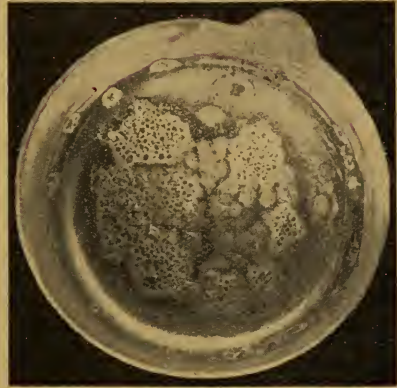


Abb. 8



Abb. 9



Abb. 10

woher die hellen, kreisförmigen Stellen in der Mitte des Rückstandes rühren. Die dunklen Kerne dieser Kreisstellen aber rühren von den auf der Bläschenhülle untergebracht gewesenen Geflöckchen her, die im Momente des Zerplatzens der Hülle sich konzentrisch zusammenlagern.

Abb. 7 stellt das Aussehen des Rückstandes aus der gleichen Menge einer sechs Monate alten humosen Aufschwemmung dar. Schon auf den ersten Blick erkennt man, daß bedeutende Veränderungen mit der humosen Substanz vorgegangen sein müssen. Sie ist größtenteils heller gefärbt, leimartig aufgebläht und hält die während des Eindampfens sich bildenden Gasperlen in großer Menge zurück. Diese weisen vielfach keinen runden, sondern polygonalen Querschnitt auf. Während des Eindampfens gleichfalls zur Abscheidung gekommene dunkle humose Substanz umgibt die heller gefärbten leimartig beschaffenen Partien so, daß der ganze Rückstand wolkig erscheint.

Die gleichen Eigenschaften, aber in noch verstärktem Maße, weist der in Abb. 8 dargestellte Rückstand von 200 ccm einer neun Monate gestandenen wässerigen Versuchstorfaufschlammung auf. Die Gasperlen sind noch viel zahlreicher im Rückstand eingeschlossen und zeigen stark kantigen polygonalen Querschnitt, der wohl nur durch ein entsprechendes mizellares Gewebe der humosen Substanz erklärt werden kann. Die zähe, leimartige Konsistenz derselben scheint nach dem ganzen Befunde noch zugenommen zu haben.

Ueberraschend sind endlich die in Abb. 9 und 10 dargestellten Besonderheiten der Rückstände aus zwei Jahre gestandener humoser Versuchstorfflüssigkeit, die in den gleichen Mengen wie in allen bisher betrachteten Fällen in der Platinschale zur Eindampfung kam. Auch hier entwickelten sich während des Eindampfens zahlreiche Gasbläschen, die auf ihrer Kugeloberfläche eine Hülle von brauner Substanz aufweisen. Die Gasbläschen sind aber nicht mehr so beständig wie in den früheren Fällen und vermögen sich aus der sie umgebenden Flüssigkeit frei zu machen und nach oben zu entweichen. Ferner scheiden sich, dem jeweiligen durch die Verdampfung abnehmenden Flüssigkeitsstand entsprechend, scharf voneinander getrennte Ringe von unverkennbarer Regelmäßigkeit an der Schalenwandung ab, anfänglich von weißgrauer, dann immer dunkler gelblicher

bis goldbrauner Färbung. Schreitet die Eindampfung so weit fort, daß das Niveau der Flüssigkeit jene Region erreicht, wo die senkrechte innere Schalenwandung unter konkaver Krümmung in den horizontalen Schalenboden übergeht, so werden die Ringe breiter, dunkler, und verschwimmen etwas ineinander, weil die sinkende Flüssigkeit an der hier schief verlaufenden Schalenwand weniger fähig ist, der kapillaren Anziehung dieser zu entgehen. Gleichzeitig sondert sich an der Oberfläche der dicklich werdenden Flüssigkeit deutlich ein durchsichtiges, bei Erschütterungen Falten bildendes Häutchen ab. Zieht sich dann die verdunstende Flüssigkeit noch weiter auf dem Schalenboden zurück, so schreitet die Ringbildung am jeweiligen Flüssigkeitsrand unter scharfer Abgrenzung der Einzelringe wieder deutlich fort. Nur sind die Abstände zwischen den einzelnen Ringen nicht mehr an allen Stellen gleich groß, was durch die unvermeidlichen geringen Unebenheiten des Schalenbodens eine ungezwungene Erklärung finden kann. Gegen das Ende der Eindampfung hin vermehrt sich dann die Geschwindigkeit der Ringbildung progressiv. Das immer deutlicher gewordene durchsichtige Gallerthhäutchen deckt die letzten in der Mitte des Rückstandes noch befindlichen Gasbläschen zu und verhindert sie zu zerspringen, schrumpft, auf den verschwindend gering gewordenen Flüssigkeitsteilchen gerade noch schwimmend, zusammen und reißt im Augenblicke des vollkommenen Eintrocknens des Rückstandes, trüb und undurchsichtig werdend, in unregelmäßigen feinsten Sprüngen auseinander (Abb. 9 und 10). Dabei lagern wieder die letzten Gasbläschen ihre braune Gelumhüllung zu einem zentralen dunklen Punkt in der Mitte ihres ehemaligen Umfangs zusammen. So liefert die Gesamtansicht des eingetrockneten Rückstandes ein Bild, das vollkommen an die Ausbildung eines einfachen Achates erinnert und auch große Aehnlichkeit mit jenen Erscheinungen aufweist, welche in der Kolloidforschung als Liesegang-Ringe bezeichnet werden⁶⁾ und erst neuestens wieder in besonderer Auffassung durch die Untersuchungen von W. Moeller⁷⁾ betrachtet worden sind.

⁶⁾ Vgl. z. B. R. E. Liesegang, Die Achate (Dresden und Leipzig 1915), 9 usw. — Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden und Leipzig 1915), 86 ff.

⁷⁾ W. Moeller, Rhythmische Diffusionsstrukturen in Gelatine-Salz-Gallerten (Koll.-Zeitschr. 20, 242, 1917).

Nach Wi. Ostwald kommen diese Ringe als „rhythmische Fällungen“ dadurch zustande, daß in eine Gallerte, welche ein Salz enthält, ein anderes Salz eindiffundiert, welches mit dem ersten Salz in Zonen der „Uebersättigung“ eine Ausscheidung eingeht. In nächster Umgebung der Ausscheidung entsteht dann eine Zone, welche frei von diesen Salzen ist und daher auch frei von Ausscheidungen, also farblos bleibt. In gewisser Entfernung davon tritt dann wieder Ausscheidung in die Erscheinung, dann folgt wieder ein farbloser Raum usw. Gegen die Uebersättigungstheorie sind zwar von E. Hatscheck⁸⁾ Bedenken erhoben worden, jedenfalls trifft aber obige Erklärung wenigstens insofern das Wesen des Vorgangs, als dabei eine Art Strukturbildung als Grundlage vorausgesetzt wird.

Im vorliegenden Falle des eingeengten Torfwassers haben wir nun die Gallerte an den jeweiligen Rändern der hochkonzentriert gewordenen kolloiden Lösung humoser Substanz⁹⁾ zu suchen. Diese Gallerte ist mit den mineralischen Bestandteilen des Adsorptionskomplexes erfüllt, dessen durch Eindampfen möglicher Zerfall zu einfachen Salzen, die miteinander Ausfällungen eingehen, schon eine mögliche Erklärung für das Auftreten rhythmischer Fällungen liefern könnte. Nun ist allerdings fraglich und soll hier auch nicht entschieden werden, ob die Salze, seien sie als solche oder durch Rückbildung des Adsorptionskomplexes vorhanden, im vorliegenden Falle Ausfällungen miteinander eingehen. Deshalb erscheint es wichtig, auch auf die neuerdings von Moeller vorgebrachte Theorie hinzuweisen, daß Schichtungen auch dann in Gallerten entstehen, wenn nur ein einziges Salz verwendet, aber gleichzeitig durch geringe Säuremengen die Gelatinegallerte der Einwirkung dieses Salzes in der genannten Richtung zugänglich gemacht wird. Solche Säuren sind aber im Torfwasser in nach Moeller zur Auslösung des Vorgangs genügenden ganz geringen Mengen durch die spaltende Wirkung, welche Humuskolloide auf Salze ausüben, jederzeit als vorhanden

denkbar. Abgesehen von den bereits mehrfach nachgewiesenen verschiedenen organischen Säuren im Humus¹⁰⁾ dürfen wir im vorliegenden Fall auch aus Zerfall von CaCO_3 herrührende gasförmige CO_2 annehmen, wobei allerdings deren Wirksamkeit in diesem Sinne vorderhand als offene Frage betrachtet werden muß. Und Salze sind nach den Ergebnissen der Aschenanalyse jeder Torfsorte in genügender Menge gegeben. Mit der zonenweisen Einlagerung von Salzen in die humose Gallerte können wir uns aber auch zugleich die an gleicher Stelle erfolgende Zusammenballung der gleichzeitig vorhandenen humosen Gelflöckchen infolge der örtlichen Konzentrationssteigerung der Lösung, welche bekanntlich diesen Vorgang bewirkt, denken und so für die Ausbildung der dunklen Liesegang-Ringe am Boden und der Innenwand der Platinschale Verständnis finden.

Wie aus Abb. 6, 7 und 8 hervorgeht, ist aber die Flüssigkeit der Versuchstorf-aufschwemmung zunächst und auch längere Zeit hindurch noch nicht geeignet, bei der Eindampfung diese Ausformung der Rückstände zu liefern. Vielmehr bedarf es dazu einer sich auf Jahre hindurch erstreckenden Aufbewahrung der humosen Aufschwemmung. Wenigstens traf dies im vorliegenden Falle zu.

Als hier feststellbare Folgen der „Hysteresis“ humoser wässriger Aufschwemmungen sind demnach aufzuführen der Eintritt der Befähigung der wasserlöslichen Humussubstanz, beim Eintrocknen eine Haut zu bilden und in dieser zonenweise andere Bestandteile der humosen Flüssigkeit einzulagern. Daß diese Hautbildung eintritt, kann auf die Einwirkung der in den festen Teilchen des humosen Bodens enthaltenen mineralischen Bestandteile, welche teilweise in die Flüssigkeit übergehen, auf die wasserlöslichen Humuskolloide zurückgeführt werden. Dieser Vorgang ist aber im gleichen Sinne aufzufassen wie jener der Gerbung. Bei der Gerbung treten gelatinöse Schichten, in welchen Moeller eine ganz bestimmte Struktur in Form eines sog. Fibrillen-Netzes annimmt, mit gleichzeitig vorhandenen Salzen zu einer aus Fibrillen zusammengesetzten Haut zusammen.

⁸⁾ E. Hatscheck, Koll.-Zeitschr. 8, 193 (1910); 9, 97 (1910); 10, 77, 124, 256 (1911); 14, 115 (1914).

⁹⁾ Nach J. Traube, Koll.-Zeitschr. 25, 2 (1919), können allerdings auch mineralische Substanzen bei Entstehung achalförmiger Liesegang-Strukturen die Rolle der Gallerte übernehmen (Diffusion eines mit einer Lösung von Eisenchlorid getränkten Gipsbreies in Richtung eines mit Ferrozyankalium getränkten Gipsbreies).

¹⁰⁾ Schreiner und Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1677 ff. (1910).

Daß das gelatinöse Humuskolloid der wässerigen Versuchstorfauflösung ebenfalls eine ganz bestimmte Struktur besitzen muß, konnte Verfasser bei oft wiederholten Eindampfungsversuchen feststellen. Bringt man nämlich recht geringe Mengen der nicht zu alten Versuchslösung in die Schale oder stellt man recht seichte solche Flüssigkeitsmengen in sehr flachen, weiten Schalen zur Verdunstung an der Luft auf, so scheiden sich die mineralischen Bestandteile der Lösung in dendritischer Form am Rande der Flüssigkeit kranzartig aus, während im Innern des Rückstandes eine anscheinend ziemlich reine gelatinöse Humussubstanz ohne Geltrübung sich ablagert. Diese zentrale Insel erscheint völlig homogen, ist durch scharfe Konturen begrenzt und zeichnet sich durch ein prachtvolles Irisieren aus.



Abb. 11

Rückstand verdunsteter humoser wässriger Lösung mit dendritischer Randzone a und innerer irisierender Zone b.

Nach Analogien haben wir in dieser mittleren Zone eine Substanz vor uns, deren Struktur auf einen Aufbau aus kleinsten Lamellen hinweist, wie ihn unter Darbietung der gleichen optischen Erscheinungen beispielsweise Perlmutter u. dgl. besitzt. Abb. 11 zeigt in a die dendritische Randzone, in b die irisierende Insel gelatinöser Humussubstanz eines unter den genannten Bedingungen gewonnenen Rückstandes. Daß diese Erscheinung sich aber nur in ganz dünner Lage der fraglichen Substanz auszuprägen vermag, geht daraus hervor, daß nach Uebergießen solcher Rückstände mit geringfügigen Mengen weiterer humoser Lösung und abermaliger Verdunstung derselben das Irisieren sich nicht wieder einstellt oder nur unter der Lupe noch erkannt werden kann. Das vorher

prächtige Farbenspiel der Masse verwandelt sich für das freie Auge in das Aussehen trüber, glanzloser Leimschubstanz.

Solche Beobachtungen und die auch sonst unzweifelhaft gelatinöse Beschaffenheit der in der Versuchslösung enthaltenen humosen Substanz legen nahe, daß die Ausbildung von Liesegang-Ringen in unseren Rückständen in ähnlicher Weise vor sich gehe, wie es Moeller in der von ihm benützten Gelatine annimmt. Moeller¹¹⁾ setzt in der Gelatine ein Fibrillen-Netz voraus, in welchem bei Entstehung der Liesegang-Ringe die in allen verschiedenen Richtungen die Gelatine durchlaufenden Fibrillen zu rhythmischen, schraubenförmigen Bewegungserscheinungen angeregt werden. Dadurch treten abwechselnd Vergrößerungen und Verkleinerungen der Zwischenräume in dem Gelatine-Netzwerk ein. Und je nach Dichte der Zwischenräume und ihrer Verteilung lagern sich größere oder kleinere Mengen ausgeschiedener Bestandteile der diffundierenden Salze darin ab. Gehen aber die Strukturveränderungen in den Fibrillen-Netzen in rhythmischer Form vor sich, so geschieht demnach auch die Ablagerung der Salzteilchen in rhythmischer Form. Schon durch ganz geringe Vergrößerung fand so Moeller bei Einwirkung feinsten Säuretröpfchen auf die Gelatine-Salz-Gallerte je nach deren Konzentration und Mischungsverhältnis, sowie sonstigen Versuchsbedingungen die Ausbildung sehr verschiedenartiger Strukturen. Die von Moeller wiedergegebenen Einwirkungsbilder lassen beispielsweise Ringbildungen erkennen, zu welchen genau senkrecht radial verlaufende Fibrillenstränge das ganze Diffusionsfeld regelmäßig durchsetzen. Ferner zerlegt sich häufig die Diffusionszone in mehrere Ringsysteme von verschiedener Dicke und Anzahl der Einzelringe. Ebenso zeigt sich bei stärkerer Vergrößerung, daß die scheinbar ringlosen Zonen der Liesegang-Figuren gleichfalls Ringe besitzen, aber solch feine, daß sie eben makroskopisch nicht wahrnehmbar sind. Und zu ihnen stehen wieder noch feinere radial verlaufende Fibrillenstränge senkrecht, so daß ein vollkommenes Netzwerk vorliegt. Auch kann es vorkommen, daß je nach Umständen die sämtlichen Ringsysteme überhaupt nicht stärker ausgebildet sind als die radial zur Einwirkungszone verlaufenden Fibrillenstränge, wodurch in diesem Fall das ganze System einen scheinbar homogenen Eindruck macht usw.

¹¹⁾ W. Moeller, Koll.-Zeitschr. 19, 209 (1916).

An solche Ausbildungsformen wird man auch erinnert, wenn man die Rückstände alter Versuchstorfaufschwemmungen teils schon makroskopisch, teils unter der Lupe betrachtet. Zwischen den in Abb. 9 und 10 dargestellten Ringbildungen finden sich überall deutlich radial, also senkrecht zu den Ringen verlaufende Fasergebilde, am deutlichsten dort, wo die Ringe am schärfsten hervortreten, besonders am konkaven Uebergang des Schalenbodens in die nahezu senkrechte Schalenwand. Und in der Mitte des Rückstandes, wo die Ringbildungen fehlen, fehlen auch die Radialfasern.

Verlockend erscheint es noch festzustellen, welche stoffliche Artung dem in den Ringen niedergelegten Material eigen ist. Auf die Einlagerung humoser Gele in die

purpurinlösung Kalziumhydrosilikat nachzuweisen. Auch mit Patentblaulösung wurde schwache Reaktion erzielt, was auf gleichzeitige Anwesenheit von Tonerde deutet.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß Verfasser die vorliegenden Untersuchungen auch noch auf andere humusreiche Böden, namentlich humose, kalkhaltige Sandböden ausdehnte. In diesen Mineralböden stellte sich nun ebenfalls stets beim Eindampfen von entsprechenden Versuchslösungen, wenn sie auch noch nicht lange gestanden hatten, in den Rückständen Liesegang-Ringbildung ein. Abb. 12 zeigt den aus wässriger, abgeklärter Auflösung von humosem, kalkhaltigem Quarzsand aus dem Massenhauser Quarzitwerk (Oberbayern) gewonnenen Rückstand, in welchem gegensätzlich zum vorhin behandelten Versuchs-



Abb. 12

Rückstand aus Flüssigkeit humoser wässriger Aufschwemmung kalkhaltigen Quarzsandes.

Ringe wurde schon hingewiesen. Sie ballen sich aus den feinsten Flöckchen, welche sich während der Eindampfung der Versuchsflüssigkeit ausschieden, unter dem Einfluß der in der Ringzone eintretenden Erhöhung der Salzkonzentration zusammen und lagern sich in die Ringe ein, was auch daraus hervorgeht, daß sich beim Glühen der Rückstände die Ringe zuerst schwärzen und dann weiß brennen.

Was den mineralischen Charakter der Ringbildungen betrifft, gelang es Verfasser weiterhin, durch die Anwendung der Färbungsverfahren nach Keisermann¹²⁾, darin mit essigsaurer Methylenblaulösung und mit Anthra-



Abb. 13

Mit Methylenblaulösung gefärbter Rückstand aus Flüssigkeit humoser wässriger Aufschwemmung kalkhaltigen Quarzsandes.

torf die Ringe weiß und die dazwischen liegenden Zonen dunkel gefärbt sind. Beim Färben reagierten die Ringe deutlich auf Kalk, die dazwischen liegenden Zonen schwärzten sich beim Glühen stark und erwiesen sich dadurch als humos. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß sich bei Behandlung des Rückstandes mit essigsaurer Methylenblaulösung zwar die Ringe bläuten und dadurch auch Silikatcharakter verrieten; aber mit noch viel stärkerer Bläuung trat unerwarteter Weise eine vorher unsichtbare, den ganzen Schalenboden überziehende Insel hervor (Abb. 13), deren scharfe Konturen sich strahlenförmig an der Schalenwandung hinaufziehen und nicht im Geringsten mit dem Verlauf der Liesegang-

¹²⁾ S. Keisermann, Der Portlandzement, seine Hydratbildung und Konstitution (Sonderausgabe aus Kolloidchem. Beihefte, Dresden 1910).

Ringe übereinstimmen. Dieses Gebilde entspricht wohl einem kieselsäurehaltigen Häutchen, das sich gegen das Ende der Eindampfung aus der geringen Menge noch vorhandener Flüssigkeit bildete, die auf kapillarem Wege noch kurze Ausstrahlungen in die bereits an der trockenen Schalenwandung abgelagerte Substanz zu entsenden vermochte.

Die vom Verfasser hiermit beendeten Betrachtungen über die „Hysteresis“ humoser wässriger Bodenauflösungen, welche die Fortsetzung der in dieser Zeitschrift bereits früher erschienenen Abhandlung über „Hysteresis“ wässriger Lösungen humoser Böden bilden sollen, wären aber unvollkommen, wenn nicht beigefügt würde, daß nach den angestellten Beobachtungen außer chemischen und physikalischen Vorgängen auch biologische Einflüsse an dem Zustandekommen der Hy-

steresiswirkungen beteiligt gedacht werden können. Denn es siedelte sich nicht nur auf der Oberfläche der Versuchsflüssigkeiten fast regelmäßig eine „Kahnhaut“ an, sondern es besetzten sich auch die Innenwandungen der Aufbewahrungsgefäße mit üppigen Kulturen niederer pflanzlicher Lebewesen. Die Art des Auftretens der niederen Flora zeigte einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Der Belag an den Wandungen war entweder ein regellos gleichmäßiger oder es fand das Wachstum in senkrechter Zeilenform mit gleichmäßigen Zwischenräumen von oben nach unten statt. In kurzer Entfernung vom Absatz der humosen Teilchen am Boden der Aufbewahrungsgefäße machte das Wachstum der niederen Flora jedoch stets Halt, was mit der Anwesenheit saurer Bestandteile in der humosen Masse zusammenhängen dürfte.

Zur Frage der Heißvulkanisation des Kautschuks.

Bemerkungen zu den diesbezüglichen Veröffentlichungen von C. Harries.

Von F. Kirchhof (Wimpassing).

(Eingegangen am 6. Dezember 1919.)

Im Kapitel 7 seines ausgezeichneten Buches „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“¹⁾ bespricht C. Harries die Heißvulkanisation des Kautschuks. Auf Grund seiner Untersuchungen, welche C. Harries im Jahre 1916 ausführte und veröffentlichte²⁾ kam er zur Auffassung der Vulkanisation als eines physikalisch-chemischen Vorganges, der darin besteht, „daß der Naturkautschuk, als die metastabile Form, durch die Vulkanisation in eine andere, dichtere, träger reagierende Form, das Vulkanisat, umgewandelt wird“.

Da Verfasser bereits 1914 ganz ähnliche Ansichten vertrat³⁾, C. Harries aber weder in seinen Publikationen, noch in seinem zitierten Buch der Ansichten des Verfassers Erwähnung tut, so sieht sich dieser veranlaßt, auf die Priorität seiner diesbezüglichen Anschauungen besonders hinzuweisen.

Verfasser war bei der Interpretierung seiner damaligen Versuchsergebnisse im Banne der epochalen Untersuchungen C. Harries und legte daher ersteren die Oktadienformel des Kautschuks zu Grunde. Da sich diese Auffassung als „zu eng“ erwies, so wäre die

chemische Interpretation des Vulkanisationsvorganges entsprechend abzuändern⁴⁾.

Verfasser hatte auf Grund seiner Untersuchungen „Zur Kenntnis der Additionsreaktionen des Kautschuks“⁵⁾ Vergleiche über die Ähnlichkeit des Vulkanisationsvorganges mit ersteren angestellt und kam damals zu folgendem Schluß: „Der rasche Absturz der Viskosität nach dem Hinzufügen eines reaktionsfähigen Stoffes (zu den Kautschuklösungen) ist nun in Analogie zur gleichen Erscheinung, die beim Erhitzen von Kautschuklösungen eintritt, auf eine Depolymerisation des Kautschuks zurückzuführen. Erst nach erfolgter Depolymerisation ist der Kautschuk zu Additionsreaktionen befähigt und in Lösungen verhält er sich dann wie ein Molekel mit zwei Doppelbindungen, da hier die Depolymerisation (nahezu) quantitativ verläuft. Bei den Reaktionen (des Kautschuks) im festen Zustand kommt es dagegen zur Bildung eines Gleichgewichtes, welches durch die Tendenz zur Verkettung der einzelnen Oktadienringe herbeigeführt, resp. nach der Seite der Repolymerisation

¹⁾ Verlag von J. Springer (Berlin 1919).

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 1196 (1916), sowie Koll.-Zeitschr. 19, 1 (1916).

³⁾ Koll.-Zeitschr. 14, 35 (1914) u. 15, 126 (1914).

⁴⁾ Auf die Untersuchungen von W. C. Schmitz, Gummi-Ztg. 34, 167 und 1937 (1919), sowie die daraus gezogenen Folgerungen wird weiter unten zurückgekommen.

⁵⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 1196 (1916), sowie Koll.-Zeitschr. 19, 1 (1916).

verschoben wird. Da hierbei mehrere Faktoren, wie z. B. ursprünglicher Grad der Polymerisation, Stärke des depolymerisierenden Agens, Temperatur usw. in Frage kommen, so ist es klar, daß es hier zur Bildung von Verbindungen kommen kann, welche keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse mehr aufweisen. Derartige Reaktionen wurden öfter als „Adsorptionsvorgänge“ bezeichnet.



Auf Grund der damaligen Auffassung des Kautschuks als Dimethylzyklooctadien versuchte ich nun eine strukturchemische Erklärung des Vorganges zu geben.

„Strukturchemisch gesprochen kommt es aber hierbei zur Bildung von Tetramethylenringen, welche unbedingt stabilere Systeme als die Doppelbindungen darstellen. Immerhin kommt dem Tetramethylenring noch eine relativ hohe Reaktionsfähigkeit zu, was ja bei der Vulkanisation selbst, ferner bei der Oxydation und Ozonisation (sowie anderen Additionsreaktionen) des vulkanisierten Kautschuks zum Ausdruck kommt. Gemäß dieser Reaktionsfähigkeit wird ja bei der Vulkanisation selbst ein Teil des Schwefels chemisch gebunden. Inwieweit diese beiden Vorgänge, Kondensation zum Tetramethylenring und Bindung des Schwefels voneinander abhängen, bleibt fernerer Untersuchungen überlassen⁶⁾. Tatsache ist, daß der (vulkanisierte) Kautschuk von einem gewissen Grad der Schwefelung an, ein Optimum der physikalischen Eigenschaften erreicht hat. Eine weitere Schwefelbindung ist unbedingt als eine Reaktion mit dem Tetramethylenring aufzufassen.“

Zum Schlusse der zitierten Abhandlung schrieb ich noch: „Die durch die Vulkanisationswärme bewirkte Depolymerisation wird die Ursache für die größere Reaktionsfähigkeit des Kolloids. In diesem Zustand wirkt nun der gleichfalls reaktionsfähiger gewordene Schwefel kondensierend auf die Oktadienringe ein. Gleichzeitig findet Bindung eines Teiles des Schwefels statt. Letztere ist aber eher als eine notwendige Begleiterscheinung, als die eigentliche Ursache des Zustandes ‚vulkanisiert‘ aufzufassen. Als diese kommt vielmehr die konden-

Zufolge dieser Erscheinungen ist anzunehmen, daß (auch) bei der (Heiß)-Vulkanisation ein Uebergang des durch weniger feste Bindungen bedingten Zustandes der Polymerisation, in stabile kondensierte Systeme stattfindet, analog wie dies durch andere Stoffe, z. B. S_2Cl_2 , bewirkt wird. Schematisch kann dieser Vorgang wie folgt dargestellt werden:

sierende (katalytische) Wirkung in Betracht“.

Es wurde also hier bereits klar zum Ausdruck gebracht, daß der eigentlichen chemischen S-Bindung (von C. Harries Nachvulkanisation genannt) ein rein physikalisch-chemischer Vorgang vorangeht bzw. mit ihm gleichzeitig verläuft, welcher bloß durch die Gegenwart des Schwefels katalytisch beschleunigt wird.

Es müßte demnach, wie dies auch C. Harries ausgesprochen hat, eine Heißvulkanisation auch durch andere Stoffe als Schwefel bewirkt werden können⁷⁾.

Nach C. Harries ist der Uebergang der metastabilen Form des Kautschuks in die stabile von einer chemischen Aenderung der Eigenschaften begleitet. Die Hydrochloride der beiden Formen sind nämlich nicht identisch. Das Hydrochlorid des gefällten und des umgefällten Naturkautschuks wird von Chloroform gelöst, dasjenige des entschweifelten Vulkanisats ist darin vollständig unlöslich. Die elementare chemische Zusammensetzung beider Hydrochloride ist die gleiche, ihre Zersetzungspunkte sind aber verschieden. In strukturchemischer Hinsicht ist bei beiden Formen ein Unterschied insoweit nicht zu erkennen, als bei der Oxydation mit Ozon die gleichen Spaltungsprodukte auftreten; indessen wird die stabile Form (Vulkanisat) schwerer von Ozon angegriffen. Nach C. Harries nimmt der Naturkautschuk beim Uebergang in das Vulkanisat wahrscheinlich eine andere Molekulargröße an.

Es wäre hier noch eine Erscheinung zu beachten, die in der Gummitechnik schon lange bekannt ist und auf die auch C. Harries (loc. cit.) hingewiesen hat.

⁶⁾ Desgleichen die Frage, inwieweit Vulkanisationsbeschleuniger die beiden Vorgänge beeinflussen.

⁷⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 23, 25 (1918), sowie Ref. Gummi-Tztg. 33, 666 (1919).

Das mit Azeton erschöpfend extrahierte Primärvulkanisat gibt nach neuerlichem Vermischen mit Schwefel bei darauffolgender Vulkanisation keine technisch brauchbaren Vulkanisate, sondern graue bis schwarze, weiche, blasige Massen, auch wenn man die durch die Azetonextraktion entfernten Kautschukharze wieder hinzugesetzt hat. Das Kautschukmolekel hat eben anscheinend doch eine strukturelle Aenderung erfahren, da eine nachträgliche Einwirkung des Schwefels zu Nebenreaktionen (Abspaltung von H_2S) führt und keine normalen Vulkanisate mehr ergibt⁸⁾.

Phänomenologisch und wahrscheinlich auch chemisch hat die Primärvulkanisation große Ähnlichkeit mit der Hitzekoagulation des Eiweißes. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch letztere auf die kondensierende Wirkung des Schwefels zurückzuführen sein dürfte.

Daß aber dem Schwefel nicht die alleinige Wirkung bei der Vulkanisation zukommt, konnte auch experimentell bestätigt werden.

Eine Mischung aus 100 Teilen Rohgummi (Crêpe hell), 60 Teilen Kreide, 1,5 Teilen Schwefel, 1 Teil organischen Beschleuniger (schwefelfrei) und 7 Teilen Bleiglätte wurde 40 Minuten bei 3 Atm. vulkanisiert. Das Vulkanisat zeigte sich sowohl dem Aussehen als seinem Verhalten nach bei der mechanischen Prüfung als vollständig ausvulkanisiert, während eine ganz analoge Mischung, welche aber kein PbO , oder an Stelle dessen MgO oder eine größere Menge von organischem Beschleuniger enthielt, auch nach 60 Minuten Heizung noch typisch untermulkanisiert war.

Da das PbO -haltige Vulkanisat schwarz war, sich also reichliche Mengen PbS gebildet hatten, so konnte nur sehr wenig Schwefel an den Kautschuk gebunden sein. Die Analyse ergab 0,55 Proz. gebundenen Schwefel.

Dem PbO scheint demnach in Verbindung mit künstlichen oder natürlichen organischen Beschleunigern eine spezifische Wirkung bei

⁸⁾ Die Ursache für dieses Verhalten dürfte die folgende sein: Das durch die Primärvulkanisation bereits polymerisierte bzw. kondensierte Primärvulkanisat wird bei neuerlicher Vulkanisation nicht mehr depolymerisiert (wie es ja auch unlöslich geworden ist) und daher ist es zu neuerlicher weiterer Polymerisation bzw. Kondensation nicht mehr befähigt. Dieses Verhalten trifft aber nicht für alle Kautschuksorten zu, sondern scheint auf die hochwertigen Kautschuke beschränkt zu sein. — Minderwertige Sorten liefern bei der vorerwähnten Behandlung ganz brauchbare Vulkanisate. Auch beruht auf derselben ein Verfahren, um klebrige Rohgummis (Flakes) in höherwertige Produkte zu verwandeln.

der Heißvulkanisation zuzukommen, worauf ja auch die Untersuchungen von Ostromisslensky und Bunschoten (loc. cit. Anm. 7) hindeuten.

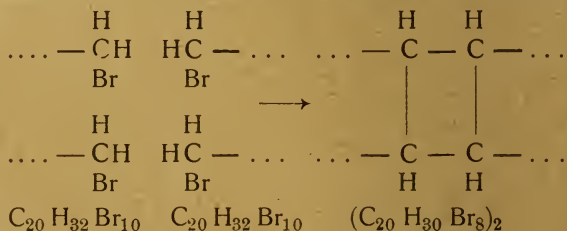
Auch die nichtvulkanisierten PbO -haltigen Mischungen gaben in Kautschukquellungsmitteln keine vollkommene Quellung (Lösung), so daß bereits eine Polymerisation beim Walzen stattgefunden haben mußte.

Was nun die chemische Interpretation des Vulkanisationsvorganges betrifft, so ist die frühere Ansicht des Verfassers, daß es dabei zur Bildung von Tetramethylenringen käme, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Da den Versuchsergebnissen Schmitz (loc. cit.) über die Bromierung von vulkanisiertem Kautschuk nicht vorgegriffen werden soll, so seien hier bloß einige Ansichten, die auf Analogieschlüssen beruhen, ausgesprochen.

Schmitz fand bekanntlich (loc. cit.), daß depolymerisierter Kautschuk pro Molekül $C_{20}H_{32}$ nicht 8, sondern 10 Atome Brom addiert, von denen 2 Atome leicht als HBr abspaltbar sind. Die Anlagerung der locker gebundenen Bromatome findet an endständigen CH_2 -Gruppen statt, welche bei der Depolymerisation des $C_{20}H_{32}$ - (oder eines größeren) Ringmolekels gebildet werden.

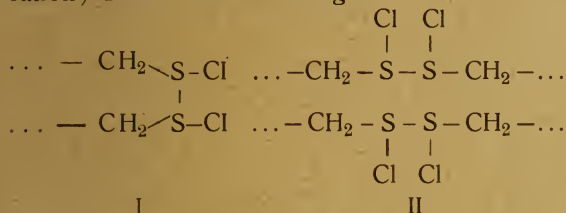
Die HBr -Abspaltung geht möglicherweise unter Verkettung zweier Molekeln $C_{20}H_{30}Br_8$ vor sich, da nach derselben keine neuen Doppelbindungen vorhanden sind, während zufolge der Unlöslichkeit des neuen Bromids in Tetrachlorkohlenstoff das Molekulargewicht desselben ein höheres als das des gewöhnlichen Tetra-bromids sein dürfte. Bei dieser Verkettung könnten sich demnach Tetramethylenringe bilden:



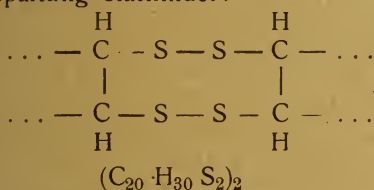
Analoge Vorgänge, wie sie hier bei der Bromierung stattfinden, scheinen nun auch bei anderen Additionsreaktionen des Kautschuks vor sich zu gehen. Hier sei nur auf die Erscheinungen der Kalt- und der Heißvulkanisation eingegangen. Hinrichsen und Kindscher⁹⁾ haben seinerzeit auf die Bildung einer Ver-

⁹⁾ W. Hinrichsen und E. Kindscher, Koll.-Zeitschr. 6, 202 (1910).

bindung der Formel $(C_{10}H_{16})_2 S_2 Cl_2$ hingewiesen. Da der Bildung dieser Verbindung eine Depolymerisation des Kautschuks, mithin Bildung endständiger CH_2 -Gruppen vorangeht, so werden wir nicht fehlgehen, auch in ihr eine Anlagerung des $S_2 Cl_2$ an die freien Bindungen der CH_2 -Gruppen anzunehmen, etwa nach Formel I oder II, wobei II den Vorzug verdient, da sie eine Verkettung der Einzelmolekel (Vulkanisation) zum Ausdruck bringt:



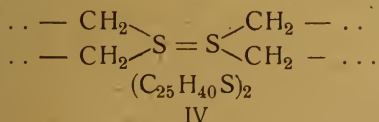
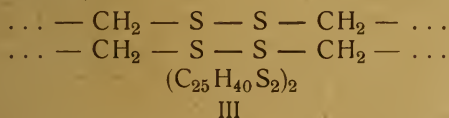
Da durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge das Chlor praktisch vollständig aus der Verbindung entfernt werden kann, so scheint es in diesem Fall wieder zu einer ähnlichen Konfiguration wie beim Bromid $C_{20}H_{30}Br_8$ zu kommen, vorausgesetzt, daß dabei tatsächlich HCl -Abspaltung stattfindet:



Die „Doppelbindungen“ des Kautschuks kommen demnach bei der Verbindung III anscheinend gar nicht zur Absättigung.

Ganz Ähnliches scheint nun auch bei der Heißvulkanisation, wenigstens bei den niedrigeren Temperaturen, der Fall zu sein.

Der Vulkanisation geht, wie vielfach nachgewiesen wurde, eine Depolymerisation der Ringmolekel voraus. Es ist naheliegend, auch hier wieder als erste Stufe der Vulkanisation eine Reaktion zwischen Schwefel und den freien Bindungen der CH_2 -Gruppen unter Verkettung zweier oder mehrerer $C_{20}H_{32}$ - (oder $C_{25}H_{40}$ -) Molekeln anzunehmen, etwa in folgender Form (III und IV):



Der Formel IV entspricht ein Schwefelgehalt von 8,6 Prozent. Die Existenz einer derartigen Verbindung ließe sich vielleicht aus den Versuchsergebnissen von Spence und Young¹⁰⁾ folgern. Sie erhielten bei ihren Versuchen mit 10 Proz. Vulkanisationsschwefel Werte von gebundenem Schwefel zwischen 8,3 und 8,46 Proz.

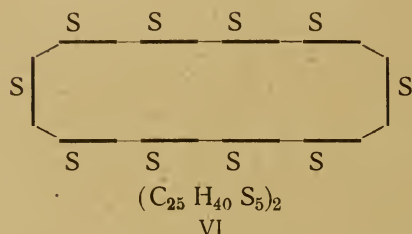
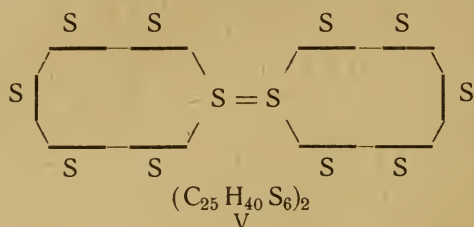
Nun wäre es aber auch denkbar, daß der Schwefel, welcher bis zu seinem Siedepunkt ($448^\circ C$) das Molekel S_8 besitzt, bereits als solches (mit Hilfe von Partialvalenzen) mit den freien Bindungen der CH_2 -Gruppen in Reaktion träte und daß erst allmählich eine Dissoziation in S_2 -Molekel stattfände. In ersterer Bindungsform müßte der Schwefel auch durch physikalische Lösungsmittel extrahierbar sein. Diese Form des Schwefels liegt wahrscheinlich bei den Primärvulkanisaten (s. Harries loc. cit.) vor und ist möglicherweise identisch mit dem „adsorbierten“ Schwefel. Aber auch der in obiger Formel als „chemisch“ gebundener auftretende Schwefel scheint bei der Behandlung mit chemischen Lösungsmitteln für Schwefel (also bei der Regeneration) vollständig entferntbar zu sein, wobei eine teilweise Rückbildung der $C_{20}H_{32}$ - bzw. $C_{25}H_{40}$ -Ringe erfolgen dürfte, da das so entschwefelte Produkt wieder rohgummiähnliche Eigenschaften angenommen hat.

Erst bei viel höherer Temperatur (über 130°) und höherer Schwefelkonzentration (über 10 Prozent), welche Verhältnisse bei der Hartgummivulkanisation vorliegen, addiert das Kautschukmolekel auch an seine Doppelbindungen beträchtliche Mengen Schwefel¹¹⁾. Dieser ist durch die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Lösungsmittel des Schwefels und ohne tieferen Eingriff in das Kautschukmolekel nicht mehr aus diesem zu entfernen. Er liegt wahrscheinlich als Einzelatom an die Doppelbindungen angelagert vor.

¹⁰⁾ D. Spence und J. Young, Koll.-Zeitschr. **11**, 28 (1912). Der Gesamt-S-Gehalt ihrer Mischungen war nach 20 stündiger Vulkanisation von 9,9 auf 8,46, bzw. von 10,06 auf 8,3 Prozent zurückgegangen. Diese Schwefeldifferenzen kann man sich nur durch Verflüchtigung von freiem Schwefel erklären. Ganz analog sind die Differenzen bei den Versuchen mit 37 Proz. S auf Verflüchtigung zurückzuführen. Siehe weiter Anm. 12.

¹¹⁾ Eine lebhafte Reaktion zwischen Schwefel und Doppelbindungen setzt erst über $160^\circ C$ ein (Faktisbildung). Diese Temperatur fällt mit der Bildung der dunklen, zähflüssigen Modifikation des Schwefels zusammen.

Es ist interessant, daß auf Grund dieser Annahmen das höchste Schwefelungsprodukt mehr als 32 Prozent S enthalten müßte, was auch schon Weber u. a. behauptet haben. Nimmt man als einfachstes Kautschukmolekel $C_{20}H_{32}$, oder, was nach den Untersuchungen Harries wahrscheinlicher ist, $C_{25}H_{40}$ an, so ergibt sich als schematische Strukturformel für das Höchstvulkanisat die folgende, worin die dicken Striche eine C_5H_8 -Gruppe mit einer Doppelbindung andeuten sollen:

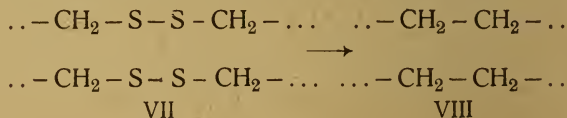


Für eine derartige Verbindung (V) berechnen sich 36,1 Prozent S, während die, durch die bloße Absättigung der Doppelbindungen gebildete Verbindung (VI) 32,1 Prozent verlangt. Tatsächlich scheint erstere in den zitierten Versuchen von Spence und Young vorzuliegen, welche nach 30stündiger Heißvulkanisation (145°) mit 37 Prozent Mischungsschwefel, einen Gesamtschwefelgehalt des Vulkanisats von 35,8 Prozent fanden, während der gebundene Schwefel (nach der Extraktion mit Azeton) 31,97 Prozent betrug¹²⁾.

Diese Betrachtungsweise erscheint nach Ansicht des Verf. geeignet, die alte Streitfrage, die sich hinsichtlich der Definition des Vulkanisationsschwefels ergab, zu klären. Man hat nach der dargelegten Auffassung zwei Arten von „Vulkanisationsschwefel“ zu unterscheiden:

¹²⁾ Es ist auch hier wieder interessant zu konstatieren, daß der ursprüngliche S-Gehalt von 37,4 Prozent nach 20stündiger Vulkanisation auf 35,8 Prozent zurückgegangen ist. Da in 20 Stunden sich demnach $37,4 - 35,8 = 1,6$ Prozent S verflüchtigt hatten, so müßte der „freie“ Schwefel in weiteren 10 Stunden abgenommen haben. Da dies nicht der Fall ist, so muß man die obigen 35,8 Prozent tatsächlich als „gebundenen“ Schwefel ansehen, wovon 3,8 Prozent allerdings lockerer gebunden erscheinen.

Einen molekular (S_2 oder S_8) an die endständigen CH_2 -Gruppen des aufgespaltenen $C_{20}H_{32}$ - bzw. $C_{25}H_{40}$ -Ringes gebundenen, welcher die Kondensation (Vulkanisation) der depolymerisierten Einzelmolekel bewirkt; dieser Teil des Vulkanisationsschwefels ist durch physikalische bzw. chemische Schwefellösungsmittel bei entsprechender Dauer und Temperatur der Behandlung wieder entfernbare, wodurch der Vulkanisationsprozeß teilweise wieder rückgängig gemacht wird (Regeneration). Der andere Teil des Vulkanisationsschwefels, der (höchstwahrscheinlich) atomistisch an die Doppelbindungen des Kautschukkohlenwasserstoffs angelagert ist und die Hornisierung (Hartgummibildung) bewirkt, kann durch die gewöhnlichen Extraktions- und Regenerationsmittel nicht mehr entfernt werden¹³⁾. Da die erste Art des Vulkanisationsschwefels ziemlich labil an den Kautschuk gebunden erscheint, so erklärt sich nun vielleicht auch eine katalytische Wirkung des ersteren bei der Vulkanisation: Der Vulkanisationsschwefel erster Art bewirkt die Kondensation mehrerer Einzelmolekel. Infolge seiner lockeren Bindung an die CH_2 -Gruppen vermag er aber auch mit anderen in der Mischung anwesenden Komponenten z.B. mit organischen Beschleunigern zu reagieren, wodurch die kondensierten Systeme in polymerisierte übergehen, möglicherweise nach folgendem Schema [VII und VIII]¹⁴⁾:



Daß auch andere Stoffe in analoger Weise zu wirken vermögen, ist nach den oben erwähnten Versuchen von Bunschoten sowie des Verfassers als erwiesen zu betrachten¹⁵⁾.

¹³⁾ Die erste Art des Vulkanisationsschwefels käme bei der Primär-, die zweite bei der Nachvulkanisation gemäß der Harries'schen Auffassung in Betracht. Eine scharfe Grenze zwischen beiden läßt sich wohl praktisch überhaupt nicht ziehen, da eine minimale Schwefelbindung der zweiten Art, auch bei der Primärvulkanisation stets auftreten wird. Für gewöhnliche Verhältnisse können die von Harries angegebenen Bedingungen genügen.

¹⁴⁾ Eine Abspaltung von H_2S in Analogie zur HBr -Abspaltung bei den Bromverbindungen kommt bei den normalen Vulkanisations- und Regenerations-temperaturen nicht in Betracht, da die Affinität des Schwefels zum Wasserstoff weitaus geringer ist als diejenige des Broms.

¹⁵⁾ Die Wirkung der Vulkazite und Akceleratoren scheint in erster Linie auf einer reaktionserhöhenden (dissoziierenden) Wirkung auf den Schwefel zu beruhen.

Zusammenfassung.

Verf. glaubt durch vorliegende Ausführungen dargetan zu haben, daß er bereits vor Harries das physikalisch-chemische Prinzip der Heißvulkanisation erkannt und ausgesprochen hatte. Harries gebührt das unbestreitbare Verdienst, den Unterschied zwischen Primär- und Nachvulkanisation experimentell festgestellt zu haben.

Zum Beweis, daß auch andere Stoffe als Schwefel eine vulkanisationsartige Wirkung auszuüben vermögen, wurden einige Versuche mit Bleiglätte in Verbindung mit wenig Schwefel und organischen Beschleunigern ausgeführt.

Die chemische Interpretation des Vulkanisationsvorganges mußte begreiflicherweise mancherlei Modifikationen erfahren, einerseits zufolge der Erweiterung unserer Erkenntnis von der Konstitution des Kautschuks durch Harries, anderseits durch die Untersuchungen Schmitz über das Verhalten von depolymerisierten Kautschuk bei der Bromierung.

In Analogie zu letzterem Vorgang wurde die Kalt- und speziell die Heißvulkanisation chemisch zu erklären versucht, wobei nochmals betont sei, daß hierdurch den in Aussicht gestellten experimentellen Ergebnissen W. C. Schmitz in keiner Weise vorgegriffen werden soll.

Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide.

Von Rudolf Keller (Prag).

(Eingegangen am 15. Dezember 1919.)

(Schlußmitteilung.)

Kürzlich wurde an dieser Stelle¹⁾ mitgeteilt, daß die Angabe der Kolloidhandbücher, basische Farbstoffe wanderten an den Basenpol, an die Kathode, saure umgekehrt, unrichtig ist. Seit diese Versuche fortgesetzt wurden, hat sich auch herausgestellt, welche Tatsache dieser Literaturangabe zugrunde liegt. Fast alle Lösungen kolloider Farbstoffe, insbesondere die Teerfarben, sind nicht einfache kolloid-disperse Systeme, sondern bestehen aus zwei Phasen, die je nach Löslichkeit, Verdünnungsgrad, Dispersionsmittel hervortreten, erstens der kolloiden Phase, für die die Gesetze der Kataphorese der Neutralkolloide vom Typus Eiweiß, Zucker gelten, die also in Säuren und Alkalien umgekehrt wandern, zweitens der molekular dispersen Phase, oder eigentlich ionendispersen Phase, die vom elektrischen Strom wie ein anderes farbloses Ionendispersoid zersetzt wird, wobei natürlich ein gefärbtes Kation zur Kathode wandert. Da mit Vorliebe die Sulfosäuren der sauren Farbstoffe und einige sehr leicht lösliche gewöhnlich basisch genannte Farbstoffe untersucht worden sind, und zwar in verdünnten, stark dissoziierten Lösungen, so mußte der Irrtum entstehen, daß die gefärbten Kolloide anders wandern, als jene, die gewisse sichtbare Lichtstrahlen absorbieren. Mag es also praktisch zutreffen, daß sehr verdünntes Methylenblau in alkalischer Lösung kataphoretisch wandert — und nicht anaphoretisch wie meine kolloiden dicken Methylenblauschlieren — so gehört die Tatsache nicht in das Gebiet der Kolloidchemie

und muß scharf unterschieden werden von der eigentlichen Kolloidwanderung; es liegt ja im Wesen der Kolloide, daß infolge der Größe der Moleküle und infolge von Besonderheiten der Molekularoberfläche bei ihnen die Oberflächenkräfte einschließlich der Ionenadsorption stärker hervortreten als die aus ihrem inneren chemischen Aufbau resultierenden Energien, die wieder das Verhalten der ionendispersen Verbindungen im Dispersionsmittel beherrschen.

Letztthin wurde erwähnt, daß meine Wanderungsversuche unter Laboratoriumsströmen nicht mit Kontrollversuchen nach der Fließpapier-Streifen-Methode von Fichter-Sahlbom übereinstimmten. Diese Unstimmigkeit hat sich inzwischen geklärt, und zwar durch den Versuch von H. Schmidt-Düsseldorf²⁾. Dieser Autor hat Tropfen verdünnter Salzsäure auf Löschpapier fallen lassen und mit geeigneten Indikatoren, z. B. Kongorot, festgestellt, daß die Salzsäure gegenüber dem reinen Wasser in der kapillaren Ausbreitung zurückbleibt. Der Versuch zeigt also, daß sich die Lösung während des kapillaren Aufstiegs im Löschpapier derart durch Strömungsströme auflädt, daß — die Eintauchstelle als unten bezeichnet — die Anionen sich unten sammeln und die Kationen oben vorausseilen. Diese empirische Beobachtung selber findet sich schon in älteren histologischen Handbüchern nach Vorschriften aus dem Jahre 1888 erwähnt³⁾. Das Farbgemisch für Kernteilungen von Ehrlich, Biondi, R. Heiden-

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 25, 60 (1919).

²⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 49 (1919).

³⁾ Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. 5, 520 (1888).

hain von Orange, Säurefuchsin, Methylgrün muß auf Filtrierpapier einen blaugrünen, am Rande orangefelben Fleck geben; „ist nach außen von Orange noch eine breitere rote Zone vorhanden, so enthält das Gemisch zuviel Säurefuchsin“. Man ersieht hieraus, daß schon vor mehr als dreißig Jahren der Fließpapier-Versuch praktischen Zwecken gedient hat und ein Dreifarbgemisch wieder zerteilen konnte.

Mit Hilfe der Fließpapier-Reaktion hat sich nun ergeben, daß der einzige Doppelfarbstoff, der, wie in meiner letzten Veröffentlichung hervorgehoben, unter dem künstlichen elektrischen Strom deutlich entgegengesetzt wanderte wie in meinen Pflanzenschnitten, nämlich Pikrokarmín [Grübler⁴⁾], doch mit den Testobjekten übereinstimmt. Auf Fließpapier ergab sich nämlich ein gelbroter Fleck mit einem schmalen karminroten Rand (gelb anodisch, rot kathodisch). Hierauf wurde der Farbstoff, der stark ammoniakalisch ist, mit einem Tropfen Säure in destilliertem Wasser wandern gelassen und ging deutlich gelb zur Anode und rot zur Kathode. Eine große Reihe anderer Farbstoff- und Farbgemische, wie sie von Histologen verwendet werden, ergab nunmehr eine ziemlich gute Uebereinstimmung von biologischem Objekt, Fließpapier-Differenzierung und Wanderungsversuch unter Laboratoriums-Strom. Gewöhnlich ist der Fließpapierversuch deutlicher als der Wanderungsversuch im elektrischen Strom mit 80 Volt Spannung verteilt auf 4—5 cm Elektrodenabstand, so, als ob in der Papier-Trennungsschicht, die mikroskopisch dünn sein mag, ein stärkerer Spannungsabfall herrschen würde als im Stromfeld. Die Regel von Fichter-Sahlbom, daß negative Kolloide im Fließpapier zurückbleiben und das Dispersionsmittel vorseilt, würde also nur für den idealen Grenzfall einer molekular-dispersen verdünnten und dissoziierten-Lösung gelten, je mehr ein Farbstoff kolloid ist — und die meisten organischen Farbstoffe in gesättigter Lösung sind kolloid — desto mehr ist die Wanderungsrichtung, also das eventuelle Zurückbleiben im Papier, das immer einen anaphoretischen Charakter hat, von dem Dispersionsmittel abhängig, nicht bloß von dessen Ionencharakter, also ob sauer oder basisch, sondern auch von dessen Dielektrizitätskonstante, z. B. ob das Dispersionsmittel Alkohol oder Wasser ist. Entsprechend der 1898 von Coehn

aufgestellten Theorie der Strömungsströme⁵⁾, nach der Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante sich in Kapillaren positiv laden bei Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante, ist die Stromrichtung bei Alkohollösungen basischer Farben gewöhnlich entgegengesetzt der Richtung in wässerigen Lösungen. So habe ich beispielsweise, da mir die Verteilung der elektrischen Potentiale der Pflanzenschnitte im Laufe der Jahre durch Tausende systematische Versuche ziemlich vertraut geworden ist, an Bildern und Beschreibungen von Fettfärbungen erkannt, daß diese vorzugsweise Kathoden anfärben und anodisch gelegene Fettelemente unberührt lassen. Tatsächlich bräunt sich das Fetteagens Osmiumsäure durch kathodische Reduktionswirkung am negativen Pole, und Sudan III in Alkohol wandert ebenfalls zur Kathode. Ebenso verhält sich Sudan III-Alkohol im Fließpapier kathodisch. Der Farbstoff bleibt beim Aufsteigen nicht zurück. Diese Fettfarbstoffe sind eine ziemlich seltene Ausnahme in der Zelle. Die weitaus meisten einfachen Farbstoffe sind in der lebenden Zelle Anodenfarbstoffe, auch wenn sie in neutraler Lösung eine kathodische Wanderungstendenz im Stromfeld oder im Fließpapier manifestieren, sei es, weil das flüssige Protoplasma-Milieu doch alkalisch ist (was nach der herrschenden Meinung sehr entschieden bestritten wird), sei es, daß die Zellkathoden durch Reduktion den Farbstoff entfärben, wie es mit Neutralrot und Methylenblau nachgewiesen werden kann, da diese sich regenerieren lassen.

Naturngemäß war mir schon vor meiner ersten vorl. Mitteilung aufgefallen, daß die Fichter-Sahlbom-Filterstreifen größtenteils stimmten, wenn man sie umkehrte, daß also positive Kolloide im Papierstreifen zurückbleiben und negative aufsteigen. Da aber so viele angesehene Forscher die Kathodenwanderung von Eisenhydroxyd, Metallsulfid und anderer sogenannter positiver Kolloide bestätigt hatten, so konnte ich nicht annehmen, daß alle diese Experimentatoren Opfer einer Aufladung der Hydrosole durch die saure Anodenflüssigkeit gewesen sein könnten, die sich doch bei Sulfiden durch den intensiven Geruch von Schwefelwasserstoff verraten haben müßten. Inzwischen ersehe ich aus einer Arbeit über Kongorubin von Wo. Ostwald⁶⁾, daß negativ geladene Eisenhydroxydsole von F. Powis und anderen

⁴⁾ R. Keller, Neue Vers. üb. mikrosk. Elektr. Nachw. (Wien 1919), 57.

⁵⁾ A. Coehn, Ann. d. Phys. **64**, 217 (1898).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Studien am Kongorubin, Kolloidchem. Beih. **10**, 198 (1919).

hergestellt worden sind. Ich kann mir also ersparen, eigene Wanderungsversuche zu machen, die meinem Arbeitsgebiet fernliegen, zumal ich seither zahlreiche andere Beweise dafür gesammelt habe, daß meine Testobjekte, die mich auf die Anodizität der basischen Farbstoffe, auf die Kathodizität gewisser saurer Farbstoffe, auf die paradoxe Wanderungs-Umkehrung in Alkohol und Glycerin geführt haben, sich als zuverlässig erweisen.

Mit Nachdruck muß darauf hingewiesen werden, daß die gegenwärtige Methode der Feststellung einer Kolloidwanderung eine Fehlerquelle enthält, die oft dazu führt, das Gegenteil der wahren Wanderungsrichtung für die richtige zu halten. Da die meisten nichtmetallischen Kolloide, deren Dielektrizitätskonstante nur gegen reines Wasser stark verschieden ist, nicht von Natur positiv oder negativ sind, sondern diesen Zustand, wie Wo. Ostwald in seiner Kongorubin-Schrift an verschiedenen Stellen wiederholt hervorhebt, nur augenblicklichen Umständen verdanken („Ladungssinn und -Größe ist genau so variabel wie etwa der Dispersitätsgrad“), so erhält jedes amphotere Kolloid in der rasch sauer werdenden Anodenflüssigkeit eine Tendenz zur Abstoßung, auch wenn es eigentlich im Wasser zur Anode wandern würde. Eine an der Anode beobachtete „Aufhellung“ ist also eine bloß sekundäre Erscheinung und die kolloide oder suspensoide Phase der Substanzen ist nur dann rein zu fassen, wenn sie als unbewegliche Schliere in der Mitte beider Elektroden liegt und durch starke Ströme in den ersten zwei bis fünf Sekunden nach Stromschluß nach einem bestimmten Pol ausschlägt. Später, nach einigen weiteren Sekunden, sieht man die Schliere an der Elektrode ankommen und in deren Nähe abgestoßen werden und zurückbiegen. Sie wird nach einem üblichen kolloid-chemischen Ausdruck in der saueren Anodenflüssigkeit auf kathodische Wanderung „umgeladen“. Indem ich anfangs das fertige unverdünnte Pikrokarmine zwischen die Elektroden brachte, habe ich auf diese Weise den verkehrten Wanderungssinn konstatieren müssen. Nur auf diese Art ist es zu erklären, daß viele Experimentatoren die Fichter-Sahlbom-Regel so bestätigen konnten, daß die Anodenphasen oben im Filtrierpapier mit dem Wasser vorausseilen, während sie in Wahrheit immer unten bleiben, wie der Versuch von H. Schmidt mit der zuverlässig anodischen Salzsäure beweist und zahlreiche ähnliche Versuche mit Indikatoren, mit denen ich seither das Schmidt'sche Ver-

fahren bestätigt habe, am sinnfälligsten durch das Wiedererscheinen der Säurefarbe unten in durch Lauge entfärbtem Neutralrot.

Eine Hauptregel der Färbungen lebender Zellen, die sich aus meinen sehr ausgedehnten Beobachtungen ergeben hat, ist die, daß auch die verdünnte ionendisperse Farbe innerhalb der Zelle so auftritt als ob sie nur aus ihrer kolloiden Phase bestehen würde, auch wenn man der Zelle einen ionendispersen, stark verdünnten Farbstoff anbietet. Ueber den Grund dieser Besonderheit habe ich nur Vermutungen. Vielleicht werden diese Farbstoffe von unsichtbaren Neutralkolloiden, Eiweiß, Nuklein, Zucker adsorbiert und wandern nunmehr nach den Gesetzen dieser unsichtbaren Vehikel, vielleicht hat diese Erscheinung aber auch tiefere Ursachen. Da ferner die weitaus meisten Farbstoffe, insbesondere fast alle Vitalfarbstoffe, anodisch sind und an den Kathoden — viele irreversibel — in farblose Leukoverbindungen überführt werden, so mag dies manchmal auch an ihrer bloßen kathodischen Unsichtbarkeit liegen. Bei einzelnen Farben genügt die Anodenspannung des Löschpapierversuches, um die durch Alkali entfärbten oder in eine andere Farbnuance zurückgeführten Farbstoffe in ihre normale, ja sogar aus einprozentiger Kalilauge in ihre Säurefarbe zu regenerieren. Dies ist der Fall bei Aufsaugen von durch Kalilauge oder Ammoniak entfärbtem Neutralrot, ebenso bei Safranin (anodische Farbe fleischrot, basische gelbrot). Neutralrot und Safranin sind überhaupt typische Kolloidfarbstoffe; trotz ihrer teilweise ionendispersen Natur verhalten sie sich schon im Fließpapier, ebenso im Stromfeld wie reine Neutral-Kolloide, lassen sich durch saure Lösung auf kathodischen, durch basische auf anodischen Wanderungssinn bringen. Auch im Zellquerschnitt läßt sich Neutralrot durch Säuren in einen Kathodenfarbstoff verwandeln (Safranin nicht), während sonst die Zellen ihre charakteristischen Ladungen und die ihrer Umgebungsflüssigkeit merkwürdig lang nach dem Absterben festhalten, wenigstens qualitativ. Eine Zeitlang gelangen überhaupt alle Versuche; Methylenblau, dessen Irregularität im Fließpapier in der letzten Mitteilung hervorgehoben wurde, läßt sich ebenfalls von dem anodischen Wanderungssinn, den es neutral und alkalisch im Stromfeld und Papierstreifen zeigt, auf kathodische Richtung zwingen, man muß nur rauchende und nicht verdünnte Salzsäure nehmen, wie sie bei dem ersten Versuche benützt wurde. Mit ganz konzentrierter Salzsäure wandert

das Blau vollkommen gleichzeitig mit dem Wasser, erst nach dem Herausnehmen des Streifens entwickelt sich nachträglich ein ganz dünner Wasserstreifen, dessen Schmalheit von der Konzentration abhängt. Ebenso hat sich Wollschwarz durch starke Salzsäure auf kathodischen Wanderungssinn umändern lassen, mit Brillantblau II gelang dies jedoch nicht. Der Wasserstreifen wurde nur durch stärkere Säure verschmälert.

Von etwa 40 untersuchten Farbstoffen verhalten sich etwa 35 regulär, d. h. als Neutralkolloide. Lichtgrün wandert in Alkali kathodisch, Indig-Karmin in Salzsäure anodisch, Orange in Alkali kathodisch. Letzterer Farbstoff, der naturgemäß auch in Säure und im Wasser ebenfalls kathodisch wandert, gibt auf Zellquerschnitten, wenn auch nicht sehr deutlich, Anodenbilder. Einige Farbstoffe verändern durch Säure und Alkali irreversibel ihre Farbe und ihren Chemismus und lassen sich nicht einfach durch Ionenlösungen hin- oder herdirigieren. Nebenstehend eine Tabelle der gebräuchlichsten Farbstoffe und Farbgemische.

Wie bereits hervorgehoben, überwiegt bei diesen Substanzen wie bei den meisten organischen und anorganischen Kolloiden der anodische Wanderungssinn. Die Priorität dieser Beobachtung in Zellen gebührt nicht mir, sondern Schulemann⁷⁾, der sie bei ganz anderen Objekten, gelegentlich von Injektionsversuchen mit Vitalfarbstoffen an Tieren, gemacht hat. Da es ihm nicht darauf ankam, irgendwelche Hypothesen damit zu erweisen, sondern da er die Beobachtung, daß sich die Farbstoffe unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, wie Kohlenemulsion, Metallsole usw., an Anoden anhäufen, ganz anspruchslos als Endresultat reiner Experimentalarbeiten veröffentlichte, so ist seine Zeugenschaft unverdächtig. Seine Entdeckung wurde jedoch nicht nach Gebühr beachtet, in histologischen Fachkreisen fast gar nicht verstanden und einige Histologen, die dem kolloidchemischen Problem mit vollkommener Ahnungslosigkeit gegenüberstehen, klärten ihn darüber auf, daß dies ein Unsinn sei.

Gleichwohl ist, wie ich glauben möchte, das Schulemann-Phänomen, die Anodisierung basischer, also in dissoziierter Lösung kathodischer Substanzen ein Fundamental-Versuch der Histologie und Physiologie. Indem man von den sichtbaren Farbstoffkolloiden auf die unsichtbaren Nahrungskolloide des Körpers

zurückschließt, kann man folgern, daß das Verhalten dieser Stoffe als Kolloide, sei es als selbständiges Kolloid, sei es adsorbiert von anderen Körperkolloiden die einzige Ernährungs- und Atmungsmöglichkeit der Organismen schafft. Es ist doch klar, daß beispielsweise Kohlenhydrate in Blut und Gewebsflüssigkeit niemals oxydiert werden könnten, wenn sie sich bei ihrer großen Verdünnung als dissoziablen Ionen-dispersoide bewegen würden; ihre verbrennlichen Atomgruppen, ihre Kationen, wie immer man sie sich vorstellt, müßten an die Kathoden wandern und würden dort weiter reduziert. Daß sie an die Anoden gehen und durch Oxydation die Energieumsätze der Organismen bestreiten können, verdanken sie nur dem in dem Schulemann-Phänomen zu Tage tretenden Gesetz, daß sie sich verhalten wie ihre reine Kolloidphase oder von Kolloiden adsorbiert werden, deren Bewegung sie an die Anoden heranbringen kann.

Nachtrag.

Nach Einsendung des vorstehenden Manuskripts hatte der Herausgeber der „Kolloid-Zeitschrift“, Prof. Wo. Ostwald (Leipzig) die Freundlichkeit, dem Verfasser zwei Kongorubinpräparate (I und II) zu überlassen, nebst einem Rezept zur Herstellung von negativem Eisenhydroxydsol. Das kolloide Eisenhydroxyd zeigte sich nach diesem Rezept (im Ammonkarbonat-Ueberschuß durch Eintropfen von Eisenchlorid hergestellt) als undeutlich zur Kathode wandernd (also kolloidchemisch positiv), aber nur im destillierten Wasser. Ich ließ es auch in alkalischer Lösung wandern, worauf es wie ein Kolloid vom Typus Eiweiß eine allerdings nur schwache Anodenrichtung erkennen ließ, dann in saurer, in der es ebenfalls undeutlich zur Kathode wanderte. In Alkohol blieb der gelbe Tropfen unbeweglich.

In Filtrierpapier gab ein Tropfen keinen farblosen Wasserrand, würde also nach Fichtersahlbom als negatives Sol zu gelten haben, dokumentiert sich aber dadurch erst richtig als positiv. Die Ausdrücke positiv und negativ entsprechen nicht dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, da durch den Namen eines Kolloids allein seine Wanderungsrichtung im Stromfeld nicht eindeutig bestimmt werden kann, man sollte besser sagen z. B. Eisenhydroxyd in Kalifauge anodisch wandernd, Kongorubin in Alkohol kathodisch wandernd usw.

Kongorubin (beide Sorten verhielten sich gleich) wanderte im Zellstrom überwiegend

⁷⁾ W. Schulemann, Biochem. Zeitschr. 80 (1917).

Tabelle der Farbstoffe und Mischungen. (Die Eintauchstelle des Papierstreifens gilt als unten.)

	auf Zellquerschnitten	unter Laboratoriums-Strom in Wasser	in Fließpapier neutral	in Fließpapier sauer	in Fließpapier alkalisch	Bemerkungen
Kernfarbstoffe (für Basichromatin)						
Methylenblau	diffus; nach einiger Zeit überwiegend anodisch	schwach anodisch	anodisch	kathodisch	anodisch	kathodisch nur mit ganz konzentrierter Salzsäure in Fließpapier.
Safranin	Anoden kirschrot, Kathoden orange	Anode blaurot, Kathode orange	unten rot, dann orange	kathodisch	anodisch	Fließpapier den kirschroten sauren Anodenstreifen.
Neutralrot	Anoden blaurot, Kathoden gelblich, später farblos	anodisch; Farbumschlag in die Säurefarbe	gelbrot oben; unten säurefarben (himbeerrot) Streifen	blaurot mit farblosen Kathodenstreifen oben	gelblich, fast farblos mit säurefarbenem dünnem Anodenstreifen	bei alkalischer Reaktion grob dispers und schwer in Filterpapier transportierbar.
Kongorot	diffus, eher anodisch, bei KOH-Zusatz diffus deutlicher anodisch, bei HCl-Zusatz scharf kathodisch	schwach anodisch	schwach anodisch	grob dispers, aber überwiegend kathodisch	anodisch	in Alkohol und Glycerin auf Fließpapier und auf Zellschnitten scharf kathodisch.
Gentianaviolett (Grübler-Lösung)	anodisch	anodisch	anodisch	farblos	—	in Säure Farbumschlag, in Kalilauge fast farblos.
Methylviolett 2B	anodisch	anodisch	anodisch	kathodisch	anodisch	IKW ist Reagens für Sauerstofforte. Sein färbender Bestandteil ist farblos, reduziertertes Methylenblau.
Unna RW-Lösung	prachtvoll scharfer Anodenfarbstoff	anodisch	anodisch	—	—	
Plasmafarbstoffe						
Orange G	ziemlich diffus	—	kathodisch	anodisch (oben schwacher farbloser Rand)	kathodisch	sehr verdünnte Lösung auf Zellquerschnitten eher anodische Färbung.
Säurefuchsin	zuerst nur Anoden rot sichtbar, weil Kathoden farbloses Fuchsin S aufnehmen. Nach Säurezusatz Kathodenbild sichtbar	—	typisch kathodisch	kathodisch	kathodisch	
Eosin	diffus	schwach kathodisch	schwach kathodisch	Farbstoff fällt aus	anodisch	bei Säurezusatz rote Ausflockung.
Farbstoff-Mischungen (Grübler)						
Pikrokarmün	Anoden gelb, Kathoden rot	Anoden gelb, Kathoden rot	gelbrot mit kathod. Randstreifen	—	—	
Giemsa-Lösung	Anode blau, Kathode rot	—	unten blau, oben rot, dann farblos	—	—	
Gentianaviolett, Safranin, Orange	Anoden violett, Kathoden gelb, Chromatin violett, Plasma gelbrot	—	unten violett, dann rot, dann orange	—	—	
Fettfarbstoff						
Sudan III in Alkohol	kathodisch	kathodisch	kathodisch	—	—	

Typus der Ansaugung von Fließpapier:

1. Flüssigkeitszone (gewöhnlich im Farbton des Lösungsmittels).
2. Anodische Zone (gelegentlich Farbumschlag nach der Säureseite), 3. Anodische Randzone, 4. Kathodische Zone (bei einfach anodischer Wanderung farblos, sonst schwächer gefärbt oder mit Andeutung des basischen Farbtönen).

Es wurden noch untersucht Mischungen von Orange G, Fuchsin S, Ehrlich's Triacid, Biondi-Kernfarbstoff, ferner die Indikatoren alizarinsulfosaures Natron, Eosinmethylenblau, Rosolsäure, Methylorange, Phenolphthalein, Thymolphthalein, ferner Wollschwarz, Nigrosin, Nachtblau, Lichtgrün, Cresylechtviolett, Nilblausulfat, Brillantresylblau, Indigkarmin, Brillantblau II, wobei sich ergab, daß auch saure Farbstoffe Chromatin anfärben, was bereits bekannt ist. Indigkarmin verhält sich unregelmäßig. Die Indikatorenfarben entsprechen nicht in allen Fällen den Tabellen, insbesondere nicht bei Kongorot und ähnlichen Stoffen, die durch Ionenzusatz ihre Dispersität stark ändern.

zur Anode, um dort einen violettstichigen Ton anzunehmen, färbte aber auch die Kathoden rot an. Im Laboratoriumsstrom im destillierten Wasser wandern einige oberflächlich leichte Stäubchen rasch zur Anode, werden dort blau, ein kleiner Teil geht zur Kathode und bleibt rot. Ein größerer zu Boden gesunkener Teil orientiert sich, nachdem der Strom eine Zeitlang geschlossen ist, zur Hälfte rot zur Kathode, zur Hälfte blau zur Anode. In Alkali wandert das Ganze zur Anode und wird rotviolett, in saurer löst es sich nicht, wandert nicht und ist ganz blau. In Filtrierpapier verhält es sich konform, d. h. es ist sauer wegen seiner Unlöslichkeit nicht zum Aufsteigen zu bringen, weshalb auch die Kapillaranalyse in saurer Lösung nicht durchführbar ist. Im Alkohol wandert es im Filtrierpapier kathodisch.

Bei der Beobachtung der auffallenden Farbänderungen von Kongorubin bin ich in der viel diskutierten Frage des Einflusses der Dispersitätsänderung auf Farbänderungen zu folgenden Ueberlegungen gelangt: Ueber die Tatsache, daß Dispersitätsänderungen einen Hauptfaktor bei Farbänderungen bilden, ist es kaum notwendig, ein Wort zu verlieren. Als Ursache dieses Zusammenhanges wird wohl allgemein angenommen, daß die atomaren und molekularen Schwingungsresonatoren in Korpuskeln von der Größenordnung der Lichtwellen je nach ihrer Größe die Lichtwellen verschiedenartig absorbieren. Da scheint es mir nun, daß auch ein anderer bisher übersehener Faktor dabei mitwirkt. Die hier geschilderten Erscheinungen zeigen nämlich, daß um jedes Kolloid herum ein elektrostatisches Kugel- oder Rotationskörperkraftfeld besteht, welches sich aus zwei meßbaren Elementen additiv zusammensetzt, aus der Differenz der Dielektrizitäts-Konstanten (Wasser, Alkohol einerseits, Farbstoff andererseits), feiner aus dem elektrischen Ladungszustand des Dispersionsmittels (kolloid-chemisch ungenau als Wasserstoffionenkonzentration bezeichnet). Der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante, z. B. Wasser, ladet sich positiv, kann aber durch Ansäuerung (negativer Ladungszustand) kom-

pensiert oder überkompensiert werden, so daß in starker Säure die meisten Kolloide, Eiweiß ebenso wie Farbstoff, zur Kathode wandern, wie etwa im Alkohol mit seiner niedrigeren Dielektrizitätskonstante (bei gewöhnlicher Temperatur rund 24 gegen 81 Wasser).

Die qualitative Uebereinstimmung dieser Verallgemeinerung ist günstig.

Was nun die Dispersitätsänderung anbetrifft, so muß auch diese, da das größere Korpuskel sein Oberflächenfeld in erster Annäherung durchschnittlich weiter von den atomaren Schwingungszentren entfernt, wie eine Abschwächung wirken, d. h. ebenso wie eine Ansäuerung des wässrigen Dispersionsmittels oder wie seine Ersetzung durch einen Stoff mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante. Bei Kongorubin stimmt auch dies, die Farbe des durch Neutralsalze, selbst durch Alkali, nach Wo. Ostwald's Kongorubin-Studien erzeugten größeren Verteilung ist die Säurefarbe. Bei anderen Farbstoffen, in denen konstitutive oder andere Faktoren stärker sind, dürfte es anders sein, da es sich um eine sehr komplexe Erscheinung handelt. Mir sind bisher nur Farbstoffe untergekommen, die qualitativ zu dieser Vorstellung passen.

Leider bin ich nicht in der Lage, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, der nicht bloß kolloidchemische Aufschlüsse verheißt. Die Atomphysiker und Elektronen-Experimentatoren verfügen meines Wissens über kein Mittel, mit genau meßbaren elektrostatischen Kraftfeldern, in genau meßbaren Dimensionen an die Atomkomplexe so nahe und gleichmäßig von allen Seiten heranzukommen und auf die Schwingungsresonatoren bequem meßbar elektrostatisch einzuwirken. Vielleicht findet sich jemand, der sich mit der quantitativen Bearbeitung dieses verlockenden Gegenstandes befassen könnte. Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und farbenerteilender Fähigkeit scheint schon früher bemerkt worden zu sein⁸⁾.

⁸⁾ H. Kaufmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 350; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 2941; beides zitiert nach Ley, Farbe und Konstitution (Leipzig 1911), 67.

Notiz über das System Eisenoxydhydrat / Arsenige Säure.

Von Wilhelm Biltz (Clausthal i. Harz). (Eingegangen am 15. Januar 1920.)

Eine Abhandlung von Tadeusz Oryng über Ferrisarsenite¹⁾, die bereits 1918 erschien, deren Studium ich mich aber erst jetzt widmen konnte, veranlaßt mich zu zwei Anmerkungen.

Wurden Mischungen von Ferrisalzlösung und steigenden Dosen Natriumarsenits mit Natronlauge tropfenweise bis zur vollständigen Ausflockung versetzt, so ergab sich nach Oryng eine Beziehung zwischen dem Arsenitgehalt des Niederschlages (Ordinate) und dem der Lösung (Abszisse), wie sie durch folgende, vom Verfasser gegebene, idealisierte Kurve dargestellt wird.

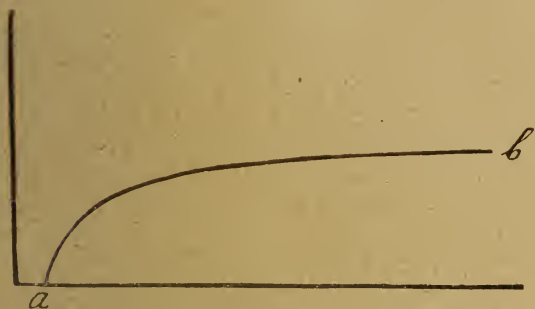


Fig. 1

Als besonders auffällig wird der Umstand bezeichnet, daß die Kurve nicht im Nullpunkte der Konzentration, sondern bei der endlichen Konzentration a ihren Ausgang nimmt. „Ein solcher Fall aber“, so äußert sich der Verfasser hierüber, „wurde meines Wissens bisher nicht beobachtet. Seine Deutung im Sinne einer chemischen Theorie der Adsorption ist einfach. Wird nämlich die Adsorption, sowohl wie die chemische Reaktion, durch die chemische Affinität bewirkt, so kann sie erst bei einer gewissen Konzentration (hier Ueberschreiten des Löslichkeitsproduktes) beginnen. Diese Konzentration ist durch das Abszissenstück Oa repräsentiert.“ Nach Oryng hat man „hier also mit der Bildung eines Ferriarsenits zu tun und in der Form des ersten Kurvenstückes ein wesentliches Kriterium.“ Ein solcher Fall ist indessen nicht neu. Bereits 1905 beobachtete ich²⁾ gemeinschaftlich mit K. Utescher dasselbe bei der Einwirkung von Natriumalizarat auf Ferrioxdhydrat und veröffentlichte eine

Kurve (Fig. 2), die, nach den Versuchsergebnissen gezeichnet, eben das in Rede stehende Bild zeigt und ähnlich interpretiert wurde, wie dies von Oryng für den Fall eines Ferriarsenits geschah:

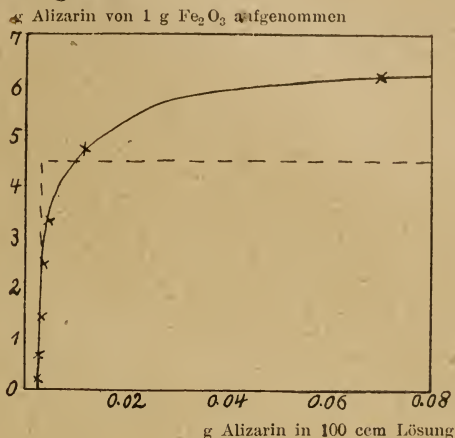


Fig. 2

„Die in der Kurventafel enthaltene graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt aufs Deutlichste, daß hier eine Realisierung des einleitend an dritter Stelle besprochenen Falles, also eine Salzbildung, vorliegt. Der Abstand der Vertikalen von der Ordinatenachse ist der Ausdruck für den Betrag der Dissoziation des Ferrialarizats in Eisenoxydhydrat und Natriumalizarat und wächst . . . ganz im Einklange mit dieser Interpretation mit steigender Alkalität der Lösung. Ein deutlich ausgeprägter Knick zeigt die Ueberführung des gesamten Substrates in eine gesättigte chemische Verbindung an, und zwar, wie der Abstand dieses Punktes von der Abszissenachse lehrt, einer solchen aus einem Molekül Fe_2O_3 und drei Molekülen Alizarin. Daß von hier ab die Kurve nicht der gestrichelten Horizontalen folgt, sondern, wenn auch nur schwach, weiter aufsteigt, deutet darauf hin, daß das entstandene Alizarat vermöge seiner amorphen Beschaffenheit durch Adsorption noch weitere Farbstoffmengen nach bekannter Gesetzmäßigkeit zu binden vermag; . . . Außerdem werden durch einen Vergleich mit dieser Kurve frühere und die folgende von ausgesprochen kontinuierlichem Verlaufe gewissermaßen ex contrario als Adsorptionskurven charakterisiert.“

Der Umstand, daß unter den von Oryng gewählten Fällungsbedingungen Salzbildung

¹⁾ Tadeusz Oryng, Koll.-Zeitschr. 22, 149 (1918).

²⁾ Ber. der Deutsch. chem. Ges. 38, 4145 (1905).

eine Rolle spielt, beweist indessen — und dies ist der zweite Punkt, den ich hervorheben möchte — nichts gegen den Charakter einer Adsorption, den die Absättigung bereits ausgefallenen Ferrioxhydroxates durch gelöste arsenige Säure besitzt. Unter bestimmten Bedingungen vermögen sich zwei Stoffe durch Adsorption zu binden, die unter anderen Bedingungen chemisch reagieren oder überhaupt nicht aufeinander einwirken. Gerade dieser Eigentümlichkeit der Adsorptionserscheinungen sollte der Ausdruck „Zustandsaffinität“, den ich seinerzeit wählte³⁾, genügen. In dem klassischen Falle Bunsen's, der Anwendung des Ferrioxhydroxates bei Arsenvergiftungen, handelt es sich nun keineswegs um Ferrisalzlösungen oder Ferrioxyd im Entstehungszustande, sondern um „frisch gefälltes Eisenhydroxyd“. Nur die Frage, wie dieses wirke, war der Gegenstand meiner damaligen Untersuchung⁴⁾ und das Ergebnis, das frisch gefällte Eisenhydroxyd bindet die arsenige Säure durch Adsorption, bleibt unbeeinträchtigt durch Erfahrungen, die unter ganz anderen Arbeitsbedingungen gewonnen werden. Der von mir untersuchte Vorgang darf wohl als Schulbeispiel einer Adsorption bezeichnet werden. Denn die

Ergebnisse ließen sich auf das Vollkommenste durch die Adsorptionsformel darstellen, sowohl bei variabler Konzentration der arsenigen Säure, wie bei veränderlicher Menge des Eisenoxhydroxates⁵⁾. Der Einfluß der Temperatur war spezifisch verschieden von dem Temperatureinfluß bei der Salzbildung; die Beschaffenheit des Eisenoxhydrogels erwies sich von ausschlaggebender Bedeutung⁶⁾. Wenn es also in vielen Fällen zweifelhaft sein mag, ob eine Adsorption oder eine chemische Reaktion oder eine Superposition beider vorliegt und die Gültigkeit der Adsorptionsformel nicht als einziges Kriterium für die Deutung des Vorganges genügt⁷⁾, im vorliegenden Falle stimmen bisher sämtliche Beobachtungsergebnisse dahin überein, daß sich hier eine von der chemischen Salzbildung verschiedene Erscheinung sui generis, eben eine Adsorption, abspielt, wie denn auch die Aufklärung der therapeutischen Wirksamkeit des frisch gefällten Eisenhydroxids als Ausgang für die Entwicklung des Wissenszweiges der Adsorptionstherapie anzusehen ist.

Clausthal i. Harz.

⁵⁾ Journ. Chem. phys. 7, 570 (1909).

⁶⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 609 (1913).

⁷⁾ Vgl. W. Biltz, Biochem. Zeitschr. 23, 40 (1909).

³⁾ Ber. der Deutsch. chem. Ges. 37, 1112 (1904).

⁴⁾ Ber. der Deutsch. chem. Ges. 37, 3138 (1904).

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

I. Allgemeine Kapillarpophysik.

- Banneitz, F., Messung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen. (Ann. d. Physik [4] 59, 239; C. 1919, III, 692.)
- Christiansen, C., Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität). (Ann. d. Physik [4] 59, 280; C. 1919, III, 692.)
- Fürth, R., Schwankungserscheinungen in der Physik. II. Schwankungserscheinungen im Gebiete des mikroskopisch Sichtbaren (Kolloidstatistik). (Physik. Zeitschr. 20, 332; C. 1919, III, 741.)
- Schwankungserscheinungen in der Physik. III. Schwankungserscheinungen im Gebiete der Molekülwelt (thermodynamische Statistik). (Physik. Zeitschr. 20, 350; C. 1919, III, 741.)
- Hardy, W. B., Die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Glas. (Phil. Mag. [6] 38, 49; C. 1919, III, 741.)
- Larmor, J., Das Prinzip der molekularen Zerstreuung der Strahlung. (Phil. Mag. [6] 37, 161, 1919; C. 1919, I, 793.)
- Lundelius, F., Ueber Oberflächenkonzentrationen in Lösungen. Absorption aus gesättigten Dämpfen. (SB. Vetenskaps-Akademien, Stockholm, 27. Nov. 1918; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 80, 403.)

- Polara, V., Neuer Beitrag zum Studium des Lippmann'schen Gesetzes bei Berührung von Quecksilber mit Aethylalkohol und Glycerin. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 27 I, 294, 1918; C. 1919, I, 896.)
- Rayleigh, Ueber den optischen Charakter einiger glänzender Tierfarben. (Phil. Mag. [6] 37, 98, 1919; C. 1919, I, 792.)
- Schulz, H., Die molekularen Eigenschaften des Glases bei höheren Temperaturen. (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 20, 240; C. 1919, II, 743.)
- Strutt, R. J., Die Zerstreuung des Lichtes durch Gase: seine Polarisation und Intensität. (Proc. Roy. Soc. London [A] 95, 155, 1918; C. 1919, I, 798.)
- Zerstreuung von Licht durch feste Körper. (Proc. Roy. Soc. London [A] 95, 476; C. 1919, III, 470.)
- Viola, C., Ueber die Gesetze von Curie und Haüy. (Compt. rend. 167, 391; C. 1919, III, 699.)
- Williams, A. M., Die Adsorption von Gasen bei niedriger und mittlerer Konzentration. I. Deduktion von theoretischer Adsorptions-Isostere und Isotherme. II. Experimentelle Bestätigung von der Form von theoretischen Isosteren und Isothermen. (Proc. Roy. Soc. London [A] 96, 287, 1919.)

- Williams, A. M., Die Adsorption von Gasen bei niedriger und mittlerer Konzentration. III. Experimentelle Bestätigung der Konstanten in der theoretischen Adsorptions-Isostere. (Proc. Roy. Soc. London [A] **96**, 298, 1919.)
- Wood, R. W., Optische Eigenschaften homogener und körniger Schichten von Natrium und Kalium. (Phil. Mag. [6] **38**, 98; C. 1919, III, 747.)
- Zwardemaker u. F. Hogewind, Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Gelen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1083; C. 1919, III, 742.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Abelous, J. E., u. J. Aloy, Inversion des Rohrzuckers durch mechanische Ionisation des Wassers. (Compt. rend. **168**, 1125; C. 1919, III, 488; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 38, 795.)
- Antonoff, G. N., Oberflächenspannung und komplexe Moleküle. (Phil. Mag. [6] **36**, 377, 1918; C. 1919, I, 787.)
- Baldwin, M. E., Der Einfluß von neutralen Chloriden auf Chrochloridlösungen. (Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. **14**, 10, 1919; C. 1919, I, 805.)
- Bauer, H., Bemerkung zu Ph. Frank's Abhandlung: „Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion.“ (Physik. Zeitschr. **23**, 339; C. 1919, III, 741.)
- Bruni, G., u. M. Amadori, Ueber die Existenz von Polythiochloriden in Lösungen von Schwefel in Schwefelchlorür. (India Rubber Journ. **58**, Nr. 3, 17; C. 1919, III, 660.)
- Copisarow, M., Die Allotropie des Kohlenstoffs. (Chem. News **118**, 301; C. 1919, III, 478.)
- Dennis, L. M., u. J. A. Bridgman, Gallium. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1531, 1918; C. 1919, I, 809.)
- Feulgen, R., Ueber die Guanylsäure, ihre Darstellung und Fällbarkeit. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **106**, 249; C. 1919, III, 720.)
- Groth, P. von, Ueber den kristallisierten und den amorphen Zustand organischer Verbindungen und über die sog. flüssigen Kristalle. (SB. Münchener chem. Ges. **14**, Juli 1919; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 93, 483.)
- Harkins, W. D., u. H. H. King, Eine elektromagnetische Hypothese der Kinetik des heterogenen Gleichgewichts, die Struktur der Flüssigkeiten und die Kohäsion. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 970, 1919; Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **5**, 152; C. 1919, III, 691.)
- Herz, W., Ueber Oberflächenspannungen und ihre Beziehungen zu anderen Eigenschaften von Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 607, 1919.)
- Langmuir, J., Die Adsorption von Gasen an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918; C. 1919, I, 900.)
- Löffler, W., u. K. Spiro, Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen. I. Mitteilung. (Helv. chim. Acta **2**, 417; C. 1919, III, 656.)
- Löffmann, N., Untersuchung über die Hydrolyse einiger Metallazetate. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **107**, 241; C. 1919, III, 633.)
- Maggi, H., Zur Frage der Diastasemodelleigenschaften des Formaldehyds. Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. (Fermentforschung **2**, 304; C. 1919, III, 635.)
- Martinet, J., Farbe und chemische Konstitution. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **30**, 334; C. 1919, III, 693.)

- Odén, S., Studien über hochmolekulare Körper. II. Einige hochmolekulare Azylderivate natürlicher Glukoside. III. Hochmolekulare Derivate von Raffinose und einigen anderen Zuckerarten. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, 38, 1918; C. 1919, III, 538.)
- Prideaux, E. B. R., Die Theorie und die Anwendung von Indikatoren. (London 1917.)
- Proctor, H. R., Die Natur der Flüssigkeitsoberfläche. (Chem. News **118**, 292; C. 1919, III, 628.)
- Prud'homme, M., Die kritische Temperatur als einzige Funktion der Oberflächenspannung. (Journ. de Chim. physique **16**, 405, 1918; C. 1919, I, 895.)
- Sandmeyer, T., Ueber Isonitrosoazetanilide und deren Kondensation zu Isatinen. (Helv. chim. Acta **2**, 234; C. 1919, III, 491.)
- Sabalitschka, Th., Ueber die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wässriger Lösung. III. Mitteilung. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 1378; C. 1919, III, 752.)
- Ueber die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wässriger Lösung zu Normalsalz (Neutralsalz) und freier Säure. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 567; C. 1919, I, 838.)
- Shibata, K., J. Shibata u. J. Kasiwagi, Studien über Anthozyane. Farbänderungen der Anthozyanine. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 208, 1919; C. 1919, III, 541.)
- Venable, F. P., u. L. V. Giles, Basisches Zirkonylchromat. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1653, 1918; C. 1919, I, 914.)
- Vorländer, D., u. J. Ernst, Ueber rhythmisches Erstarren. (Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 521, 1919.)
- Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 516, 1919.)
- Wibaut, J. P., Ueber das Verhalten des Schwefels gegen kohlige Substanzen bei hoher Temperatur. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**, 159; C. 1919, I, 903.)

III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).

- Angewandte Kolloidchemie. (Chem.-techn. Ind. 1919, Nr. 31; C. 1919, IV, 595.)
- Buchner, G., Ueber Atom- und Molekularmechanik, auch im Hinblick auf chemische Fabrikationsverfahren. (Bayer. Ind.- u. Gewerbeblatt N.F. **51**, 24; C. 1919, II, 823.)
- Ehrenberg, P., Jean-Jacques Téophile Schlösing der Ältere †. (Chem.-Ztg. 1919, Nr. 64, 305.)
- Mc. Lewis, W. C., Die Eigenschaften der Kolloide und deren industrielle Verwertung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 1, 1919.)
- Ostwald, W., Kolloidchemie und Lebensmittelchemie. (Chem.-Ztg. 1919, Nr. 143, 829; Nr. 146, 849.)
- Schryver, S. B., Einführung in das Studium der biologischen Chemie. (London 1919, 8°; C. 1919, I, 894.)
- Zweiter Bericht über Kolloidchemie und ihre hauptsächlichsten Anwendungen. (H. M. Stationery Office 1919.)

IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.

- Albert u. A. Mary, Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch kolloide Kieselsäure. (Chem.-Ztg. 1919, 23.)

- Der Dispersionsgrad der Kolloide und seine Bestimmung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 4, 1919.)
- Bain Mc, J. W., Kolloide Elektrolyte: Seifenlösungen als ein Typus. (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 249, 1918; C. 1919, I, 997.)
- u. Th. R. Bolam, Die Hydrolyse von Seifenlösungen, gemessen durch die Geschwindigkeit der Katalyse des Nitrosotriazetonamins. (Journ. Chem. Soc. London **113**, 825, 1918; C. 1919, I, 998.)
- Bancroft, W. D., Die Farben der Kolloide. V. Metallischer und glasartiger Glanz. (Journ. Physic. Chem. **23**, 289; C. 1919, III, 455.)
- Die Farben der Kolloide. VI. Blaue Augen. (Journ. Physic. Chem. **23**, 356; C. 1919, III, 455.)
- Benedict, E., u. H. Senftleben, Eine Anordnung zur objektiven Sichtbarmachung der Eigenschaften trüber Medien an leuchtenden Kohlenstofflammen. (Zeitschr. f. physik.-chem. Unterr. **32**, 130; C. 1919, III, 746.)
- Boswell, M. C., u. J. V. Dickson, Die Adsorption der arsenigen Säure durch Ferrihydroxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1793, 1918; C. 1919, I, 987.)
- Bradford, S. C., Ueber die Theorie der Gele. (Biochem. Journ. **12**, 351, 1918; C. 1919, I, 790.)
- Braesco, P., Ueber die gefällte amorphe Kieselsäure. (Compt. rend. **168**, 343; C. 1919, I, 906.)
- Chick, H., Anscheinende Bildung von Euglobulin aus Pseudoglobulin und eine Vermutung über die Beziehungen dieser beiden Proteine im Serum. (Biochem. Journ. **8**, Heft 4, 404.)
- Crozier, W. J., Fischer's Theorie der Wasserabsorption bei Oedem. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1611, 1918; C. 1919, I, 860.)
- Ewald, A., Beiträge zur Kenntnis des Kollagens. I. Ueber die Quellung und Verkürzung der leimgebenden Fibrillen des Bindegewebes in heißem Wasser. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**, 115; C. 1919, III, 646.)
- Beiträge zur Kenntnis des Kollagens. II. Ueber die Einwirkung des Formols auf die kollagenen Fibrillen und eine neue histologische Reaktion des Kollagens. (Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**, 135; C. 1919, III, 646.)
- Gibson, G. E., u. W. L. Argo, Die Absorptionsspektren der blauen Lösungen gewisser Alkalien und alkalischer Erden in flüssigem Ammoniak und in Methylin. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1327, 1918; C. 1919, I, 910.)
- Graham, E. A., u. H. T. Graham, Zurückhaltung von Zuckern bei der Diffusion von Säuren in Gelen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1900, 1918; C. 1919, I, 789.)
- Gutbier, A., u. G. L. Weise †, Bereitung von kolloidem Selen durch Elektrolyse. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 1374; C. 1919, III, 552.)
- Henseval, M., Ueber die Verteilung des Serumalbumins und des Serumglobulins in wässrigen Lösungen. (Compt. rend. de biologie **82**, 907; C. 1919, III, 720.)
- Kruyt, H. R., u. A. E. van Arkel, Ueber Ausflockungsgeschwindigkeit. (Chem. Weekbl. **16**, 220; C. 1919, I, 790.)
- — Ueber den Zusammenhang zwischen Grenzwert und Konzentration bei Goldsol. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 665, 1919; C. 1919, III, 456.)
- u. H. G. Adriani, Ueber unregelmäßige Reihen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 658, 1919; C. 1919, III, 455.)
- Kruyt, H. R., Ueber das kritische Potential. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 669, 1919; C. 1919, III, 456.)
- Küster, W., Ueber den Einfluß des Alters auf den Blutfarbstoff. (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. **29**, 99; C. 1919, I, 856.)
- Leulier, A., Herstellung von löslicher Stärke. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **18**, 291, 1918; C. 1919, II, 857.)
- Michaelis, L., u. P. Rona, Weiteres zur Theorie der Adsorption der Elektrolyte: Die Adsorption der organischen Farbstoffe. (Biochem. Zeitschr. **97**, 57, 1919.)
- Moore, W. C., Emulsionen von Wasser und Ammoniumchloridlösungen mittels Ruß. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 940; C. 1919, III, 691.)
- Palitzsch, S., Kompressibilität wässriger Kasein- und Peptonlösungen. (Compt. rend. du Lab. Carlsberg **14**, 14, 1919; C. 1919, I, 1037.)
- Reiger, R., Ueber Relaxation. (Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **21**, 421, 1919.)
- Rona, P., u. L. Michaelis, Ueber die Adsorption der H- und OH-Ionen und der Schwermetallionen durch Kohle. (Biochem. Zeitschr. **97**, 85, 1919.)
- Ruoss, Ueber kolloides Kupferoxydul. (Zeitschr. f. anal. Chem. **58**, 193; C. 1919, III, 556.)
- Sheppard, S. E., u. F. A. Elliott, Die Runzelung von Gelatine. (Journ. Ind. and Eng. Chem. **10**, 727, 1918; C. 1919, II, 878.)
- Smith, C. R., Die Mutarotation der Gelatine und ihre Bedeutung bei der Gelatinierung. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 135, 1919; C. 1919, III, 691.)
- Tolman, R. C., u. E. B. Vliet, Ein Tyndallmeter zur Untersuchung disperser Systeme. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 297, 1919; C. 1919, IV, 519.)
- Wedekind, E., u. H. Rheinboldt, Zur Farbedispersitätsgrad-Regel von Wo. Ostwald; eine Klarstellung. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 1794, 1919.)
- Wells, P. V., u. R. H. Gerke, Eine Oszillationsmethode zur Messung der Größe ultramikroskopischer Teilchen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 312, Dispersoid Section; C. 1919, IV, 519.)

V. Methoden, Apparate, Analyse;

mikroskopische Technik; mikrochemische Methoden.

- Benoist, L., Neue poröse Wände für unsymmetrische Filtration. (Compt. rend. **168**, 1320; C. 1919, III, 627.)
- Brunner, E., Einfluß verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd. (Helv. chim. Acta **2**, 277; C. 1919, III, 484.)
- Die Entwicklung des Apparatewesens auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie während des Weltkrieges. (Chem.-Ztg. 1919, 273, 293, 313.)
- Dreyer, G., u. A. D. Gardner, Allgemeine Methode zur Schätzung der Trübungsstärke flüssiger Suspensionen usw. (Biochem. Journ. **10**, 399, 1916.)
- Holde, D., Zur Zähigkeitsbestimmung viskoser Flüssigkeiten. (Petroleum **13**, 505.)
- Homer, A., Refraktometrie und ihre Anwendungen in der technischen Analyse. V. Die Verwendung des Refraktometers zur Bestimmung des Proteingehalts der Sera. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 145; C. 1919, IV, 711.)
- Lajbl, Ueber Adsorption und Entfärbung durch Knochenkohle und über deren Wiederbelegung. (Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. **42**, 348, 1919.)

- Lajbl, Ueber die Wirkung und Wiederbelebung der Knochenkohle. (Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 42, 406, 1919.)
- Legg, A. T., Die Herstellung von Kieselsäuregallerte zum Gebrauche als bakteriologischer Nährboden. (Biochem. Journ. 13, 107; C. 1919, III, 723.)
- Naumann, E., Ueber das Nachweisen gewisser Gallertstrukturen bei Algen mit gewöhnlichen Farbstoffen. (Zeitschr. f. wiss. Mikr. 35, 243; C. 1919, IV, 643.)
- Philippe, E., Ueber das Krause-Trocknungsverfahren. (SB. 31. Jahresversammlung des Schweizerischen Ver. anal. Chemiker in Solothurn am 15. und 16. Mai 1919; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 120, 668.)
- Scheringa, K., Ueber Oberflächenkondensation (Adsorption) von Wasserdampf und Gasen und die hierdurch verursachten Wägefehler. (Pharmazeut. Weekbl. 56, 94; C. 1919, II, 713.)

VII. Mineralogie und Agrikulturchemie.

- Blanck, E., Ueber die chemische Zusammensetzung des nach der Schlammethode von Atterberg erhaltenen Tones. (Landw. Versuchsst. 91, 85, 1918.)
- Ehrenberg, P., u. J. P. van Zyl, Zur Kenntnis der Bodenlösung. (Int. Mitt. f. Bodenk. 7, 141; Bied. Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 47, 341; C. 1919, I, 891.)
- Eitel, W., Ueber Entmischungsdispersoide in anisotropen Medien. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1919, 173; C. 1919, III, 514.)
- Fischer, G., Die Säuren und Kolloide des Humus. (Kühn-Archiv 4, 1914.)
- Fleißner, H., Die Bildung fossiler Kohlen im Zusammenhange mit Verwitterungsvorgängen. (Höfer's Berg- u. hüttenmännisch. Jahrb. 67, 1, 1919; Braunkohle 18, 188; C. 1919, III, 751.)
- Hager, G., Die schädlichen Wirkungen der Kalium- und Natriumsalze auf die Struktur des Bodens und ihre Ursachen. (Journ. f. Landw. 66, 241; C. 1919, I, 891.)
- Kappen, H., u. M. Zapfe, Die Azidität der Pflanzensäure unter dem Einfluß einer Kalkdüngung. (Landw. Versuchsst. 93, 135; C. 1919, III, 653.)
- Koettgen, P., Zur Methodik der physikalischen Bodenanalyse. (Int. Mitt. f. Bodenk. 7, 205; Bied. Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 49; C. 1919, II, 916.)
- Liesegang, R. Ed., Ueber horizontal gebänderte Achate. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1919, 184; C. 1919, III, 514.)
- Nolte, O., Der Einfluß des Kochens und des Schüttelns auf feine Mineralteilchen. Ein Beitrag zur Ausführung von mechanischen Bodenanalysen. (Landw. Versuchsst. 93, 247; C. 1919, IV, 606.)
- Partington, J. R., Ueber die Oxydation von Kohle. (Chem. News 118, 50, 1919.)
- Ramann, E., Bodenbildung und Bodeneinteilung. [System der Böden.] (Berlin 1918. 118 Seiten. Preis M. 4.60.)
- Rinne, F., Zum Feinbau isomorpher Stoffe. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1919, 161; C. 1919, III, 663.)
- Winter, H., Die Streifenkohle. (Eng. Mining Journ. 107, 945; C. 1919, III, 631.)
- Yancey, H. F., Ilsemanit. (Chem. Metall. Eng. 19, 186, 1918; C. 1919, I, 920.)

VIII. Biochemie und Physiologie.

- Back, M., K. M. Cogan u. A. E. Towers, Funktionelles Oedem im Froshmuskul. (Proc. Roy. Soc. Ser. B 88, 544, 1915.)

- Bail, O., Ueber das Verhalten grampositiver und -negativer Bakterien zu oligodynamischen Wirkungen. (Wien. klin. Wochenschr. 32, 751; C. 1919, III, 723.)
- Bauer, J., Ueber die Volumänderungen menschlicher Erythrozyten in hypertonischen Kochsalzlösungen. (Biochem. Zeitschr. 96, 86, 1919.)
- Bergeim, O., J. M. Evvard, M. E. Rehfuß u. Ph. B. Hawk, Eine fraktionsweise Untersuchung über die Gerinnung der Milch im menschlichen Magen. (Amer. Journ. Physiol. 48, 411; C. 1919, III, 545.)
- Biedermann, W., Fermentstudien. IV. Mitteilung. Zur Autolyse der Stärke. (Fermentforsch. 2, 458; C. 1919, III, 635.)
- Bierich, R., Zur Theorie der Narkose. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Adsorbierbarkeit, das Kolloidfällungsvermögen und die Wirkungsstärke einiger Narkotika. (Pflüger's Arch. 147, 202; C. 1919, I, 884.)
- Czapek, F., Zum Nachweis von Lipoiden in Pflanzenzellen. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 37, 207; C. 1919, IV, 647.)
- Dustin, A. P., Ueber einige Substanzen, die die Lösung der Befruchtungsmembran bei Strongylocentrotus lividus hindern. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 940; C. 1919, III, 726.)
- Euler, H. v., u. R. Blix, Verstärkung der Katalysierung in Hefezellen. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 105, 83; C. 1919, III, 640.)
- u. G. Brandting, Ueber den Verlauf der Harnstoffspaltung durch Urease. (Biochem. Zeitschr. 97, 113, 1919.)
- Fürth, O. v., Die Kolloidchemie des Muskels und ihre Beziehungen zu den Problemen der Kontraktion und der Starre. (Ergebn. d. Physiol. [herausg. von L. Asher u. K. Spiro] 17, 363.)
- Girard, P., Beziehung zwischen dem elektrischen Zustande der Zellwand und ihrer Durchlässigkeit für ein gegebenes Ion. (Compt. rend. 169, 94; C. 1919, III, 649.)
- Goldschmidt, S., u. A. B. Dayton, Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. I. Das Kolon. Ein Beitrag zur einseitigen Durchlässigkeit der Darmwand für Chloride. (Amer. Journ. Physiol. 48, 419; C. 1919, III, 546.)
- Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. II. Das Kolon. Ueber den Durchgang von Flüssigkeit durch die Darmwand nach beiden Richtungen. (Amer. Journ. Physiol. 48, 433; C. 1919, III, 546.)
- Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. III. Das Kolon. Das Gleichgewicht im osmotischen Druck zwischen dem Darminhalt und dem Blute. (Amer. Journ. Physiol. 48, 440; C. 1919, III, 547.)
- Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. IV. Das Kolon. Das Verhalten von Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen. (Amer. Journ. Physiol. 48, 450; C. 1919, III, 547.)
- Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. V. Das Kolon. Die Wirkung von Natriumsulfat auf die Absorption von Natriumchlorid bei gleichzeitiger Einführung der Salze in den Darm. (Amer. Journ. Physiol. 48, 459; C. 1919, III, 547.)
- u. C. Binger, Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. VI. Das Kolon. Der Einfluß von Kalziumsalzen auf die Absorption von Natriumchlorid im Darm. (Amer. Journ. Physiol. 48, 473; C. 1919, III, 548.)

- Herrera, A. L., Ueber die Pseudoorganismen aus Kalziumfluorsilikaten. (Compt. rend. 168, 1015; C. 1919, III, 576.)
- Johns, C. O., A. J. Finks u. C. E. F. Gersdorff, Globulin der Kokosnuß, *Cocos nucifera*. I. Darstellung des Kokosnußglobulins. Verteilung des basischen Stickstoffs im Kokosnußglobulin. (Journ. Biol. Chem. 37, 149, 1919; C. 1919, I, 859.)
- Meigs, E. B., u. W. G. Atwood, Reaktionen gestreifter Muskeln auf KCl-Lösungen. (Amer. Journ. Physiol. 40, 30, 1916.)
- Moore, B., u. W. G. Evans, Ueber Wachstumsformen, die lebenden Organismen ähneln usw. (Proc. Roy. Soc. Ser. B 89, 17, 27, 1915.)
- Okada, S., Ueber die optimale Reaktion für Pepsin. (Biochem. Journ. 10, 126, 1916.)
- Reed, G., Beziehung zwischen Oxydasereaktionen und Wasserstoffionenkonzentration. (Journ. of Biol. Chem. 27, 229, 1916.)
- Roaf, H. E., Die Dampfdruckhypothese der Kontraktion des gestreiften Muskels. (Proc. Roy. Soc. Ser. B 88, 139, 1914.)
- Sallinger, H., Entgegnung auf W. Biedermann's „Fermentstudien“. I. und II. Mitteilung. (Fermentforsch. 2, 449; C. 1919, III, 635.)
- Shearer, C., Die Wirkung von Elektrolyten auf die elektrische Leitfähigkeit der Bakterienzelle und ihr Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Zellen in einem elektrischen Felde. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 19, 263; C. 1919, III, 576.)
- Sumner, J. B., Die Globuline der Jackbohne, *Canavalia ensiformis*. (Journ. Biol. Chem. 37, 137, 1919; C. 1919, I, 858.)
- Woker, G., u. H. Maggi, Zur Frage der Diastase-modell-Eigenschaften des Formaldehyds. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1594, 1919.)
- Henseval, M., Ueber die Ultrafiltration des Antidiphtherieserums. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 913; C. 1919, III, 734.)
- Kopaczewski, W., Die Unterdrückung des „anaphylatoxischen“ Shocks. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 836; C. 1919, III, 735; Compt. rend. 169, 250; C. 1919, III, 651.)
- Kühn, A., Kieselsäure und Tuberkulose. (Therapeut. Monatsh. 33, 201, 1919.)
- Moore, A. R., Analyse experimenteller Oedeme beim Frosch. (Amer. Journ. Phys. 37, 220, 1915.)
- Netter, A., Die Injektionen von Zinnoxid in kolloidaler Suspension bei komplizierten Grippefällen. (Nach Acad. de Méd., Sitzg. vom 12. Novbr. 1918; Journ. Pharm. et Chim. [7] 19, 122; C. 1919, I, 881.)
- Osborne, Th. B., L. B. Mendel, E. L. Ferry und A. J. Wakemann, Die Vitamine in Grünfutter. (Journ. Biol. Chem. 37, 187, 1919; C. 1919, I, 882.)
- Schmidt, H., Ueber die Wirkung des Schüttelns auf Serum, mit besonderer Berücksichtigung der Komplementwirkung des Meerschweinchen-serums. (Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 88, 495; C. 1919, III, 733.)
- Spadolini, J., Inaktivierung und Oberflächenkonzentration von Antikörpern und Fermenten. (Arch. di Fis. 13, 55, 1914.)
- Vernes, A., Syphilimetrische Zahlen. Kolorimetrische Bestimmung der Beständigkeitsänderungen. (Compt. rend. 167, 500, 1918; C. 1919, II, 821.)
- Das graphische Schema des Syphilitikers. (Compt. rend. 168, 247; C. 1919, II, 822.)
- Woodward, H. E., u. C. L. Alsberg, Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und hämolytischer Wirksamkeit von Saponinlösungen. (Journ. of Pharm. 8, 109, 1916; Proc. Amer. Soc. Pharm.)

X. Technik.

b) Metallurgie

- Busquet, H., Wirkungsweise des kolloiden Goldes. (Compt. rend. 160, 817, 1915.)
- Daniels, A. L., u. N. J. Mc Clurg, Einfluß hoher Temperaturen und verdünnter Alkalien auf die antineuritischen Eigenschaften von Nahrungsstoffen. (Journ. Biol. Chem. 37, 201, 1919; C. 1919, I, 883.)
- Delf, E. M., Der antiskorbutische Wert des Kohles. I. Die antiskorbutischen und wachstumsfördernden Eigenschaften von rohem und erhitztem Kohl. Mit einem Anhang: F. M. Tozer, Ueber die histologische Diagnose des experimentellen Skorbutus. (Biochem. Journ. 12, 416; C. 1919, I, 883.)
- u. R. F. Skelton, Der antiskorbutische Wert des Kohles. II. Die Wirkung des Trocknens auf die antiskorbutischen und wachstumsfördernden Eigenschaften des Kohls. (Biochem. Journ. 12, 448; C. 1919, I, 883.)
- Douris, R., u. R. Bricq, Ueber das Verfahren von Vernes [Serodiagnose der Syphilis]. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 23, 472, 1918; C. 1919, II, 822.)
- Eisenberg, Ph., Ueber Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen. (Wien. klin. Wochenschr. 32, 222; C. 1919, I, 868.)
- Fedeli, A., Ueber die Hämolyse durch Metallpulver. II. (Arch. di Farm. 22, 184, 199, 1916.)
- Friedenthal, H., Ueber kolloide Silberlösungen und ihre Anwendungen in der Heilkunde. (Therapie d. Gegenw. 20, 231, 1918.)
- Alexander, J., Metalle und Legierungen vom kolloidchemischen Standpunkt. (Bull. Amer. Inst. Min. Engin. 1919, 707; C. 1919, III, 555.)
- Coghill, W. H., Eine Versuchsflotationsmaschine. (Engin. Min. Journ. 107, 1090; C. 1919, IV, 451, 732.)
- Dean, R. S., Die selektive Flotation nach dem Bradfordprozeß. (Chem. Metall. Engin. 20, 372; C. 1919, IV, 537.)
- Der Terry-Differential-Flotationsprozeß. (Chem. Metall. Engin. 19, 319, 1918; C. 1919, II, 842.)
- Die Entfernung von gelatinöser Kieselsäure bei der hydrometallurgischen Behandlung von Zinkerzen. (Engin. Min. Journ. 106, 1117, 1918; C. 1919, II, 845.)
- Die Farbe der Legierungen. (Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 10, 56; C. 1919, III, 514.)
- Dub, G. D., „Oberflächenspannungsflotation“ von Graphiterzen. (Bull. Soc. encour. ind. nat. 131, 140; C. 1919, IV, 602.)
- Fahrenwald, A. W., Beschreibung und Betriebsweise von Flotationsapparaten. II. (Chem. Metall. Engin. 19, 129, 1918; C. 1919, II, 841.)
- Feild, A. L., Die Kontrolle der Schlacken im Hochofenbetrieb mittels der Tabellen für die Viskosität der Schlacken. (Chem. Metall. Engin. 19, 294, 1918; C. 1919, II, 843.)
- Flinn, F. B., Flotationsapparate. (Chem. Metall. Eng. 19, 168, 1919; C. 1919, II, 842.)

- Hawley, L. F., u. O. C. Ralston, Flotationsversuche mit Hartholzteeölen. (Chem. Metall. Eng. **20**, 586; C. 1919, IV, 607.)
- Hazen, H. L., Eine Anleitung für Flotationsversuche. (Eng. Min. Journ. **107**, 1160; C. 1919, IV, 732.)
- Jeffries, Z., Metalle und Legierungen vom kolloidchemischen Standpunkt. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 776; C. 1919, III, 661.)
- Junehomme, P. F., Flotation und Retortenbehandlung von Schwefel. (Eng. Min. Journ. **107**, 1124; C. 1919, IV, 727.)
- Ludwik, P., Ueber die Aenderung der Metalle durch Kaltreckung und Legierung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1919, 142.)
- Moses, F. G., Flotation für die Praxis der Erzkonzentration. (Chem. Metall. Eng. **20**, 571; C. 1919, IV, 606.)
- Die Raffination von Flockengraphit für die Tiegelherzeugung. (Eng. Min. Journ. **108**, 50; C. 1919, IV, 728.)
- Oberhoffer, P., u. W. Oertel, Die Rekristallisation des Eisens. (Stahl u. Eisen 1919, 1061.)
- Rice, C. T., Die Zuführung des Flotationsöls im Coeur d'Alenes Distrikt. (Eng. Min. Journ. **106**, 1022, 1918; C. 1919, II, 843.)
- Riddell, G. C., Ueber die kollektive und selektive Flotation. (Chem. Metall. Eng. **19**, 822, 1918; C. 1919, II, 842.)
- Ruth jr., J. P., Bemerkungen über die Flotation. (Eng. Min. Journ. **107**, 1149; C. 1919, IV, 732.)
- White, H. A., Fettamalgamation von Gold. (Eng. Min. Journ. **106**, 904; C. 1919, II, 755.)
- Wirkung der Temperatur, der Deformation und der Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 855; C. 1919, IV, 606.)
- Young, G. J., Weshalb flotieren Mineralien? (Eng. Min. Journ. **106**, 1127, 1918; C. 1919, II, 841.)

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

- Desch, C. H., Der Vorgang der Erhärtung hydraulischer Bindemittel und von Zement. (Chem. News **117**, 37; C. 1919, II, 746.)
- Krieger, B., Trockner und nasser Sand. (Tonind.-Ztg. **43**, 767; C. 1919, IV, 657.)
- Mellish, J. E., Spiegelversilberung für Reflektoren. (English Mechanic and World of Science **104**, 303; Sprechsaal **52**, 46, 1919; Zeitschr. f. Instrumentenk. **38**, 202; C. 1919, II, 744.)
- Podszus, E., Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. (Chem.-Ztg. 1919, Nr. 81, 409; Nr. 84, 426.)
- Rhodin, J. G. A., Ist die Erhärtung des Zements ein vorwiegend physikalischer oder ein chemischer Vorgang? (Chem. News **117**, 39; C. 1919, II, 746.)
- Silvermann, A., u. P. D. Neckermann, Die Versilberung von Glas. (Sprechsaal **52**, 78; C. 1919, II, 743.)
- Springer, L., Kohle gelb-Glas. (Sprechs. 1919, 88.)
- Wattebled, F., Vergleich der verschiedenen Methoden der Ziegelfabrikation. (S.B. Acad. d. Scienc. Paris, 23. Juni 1919; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 138, 795.)

e) Färberei.

- Busch, A., Ueber das Blaufärben von Leinwand. (Zeitschr. f. d. ges. Textilind. **22**, 93; C. 1919, II, 760.)

- Freiberger, M., Einiges über die Rolle des Wassers und des Alkalis beim Beizen und Färben der Baumwolle. (Färber-Ztg. 1917.)
- Möhlau, R., Phenole als Beizenfarbstoffe. (R. Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker in Würzburg vom 4.—7. Sept. 1919; Chem.-Ztg. 1919, Nr. 112, 612.)
- Zänker, W., Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe. (Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 49, 1919.)

f) Gerberei.

- Buckow, W., Corinal, ein neuer synthetischer Gerbstoff. (Collegium 1919, 211; C. 1919, IV, 699.)
- Frey, R. W., Kaolin für die Gerbstoffuntersuchung. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **14**, 393; C. 1919, IV, 700.)
- Moeller, W., Die Elementarstruktur der Lederfaser. Ein Grundriß zu einer Molekularphysik des Leders. (Collegium 1918, 137, 157, 202, 230, 277, 300, 333, 365; C. 1919, II, 954.)
- Rasser, E. O., Lederfärbung. (Bayer. Ind.- u. Gewerbeblatt **105**, 41; C. 1919, II, 796.)
- Riethof, O., Der Durchgerbungsgrad in den verschiedenen Abschnitten des Prozesses. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **14**, 20; C. 1919, II, 796.)
- Wisdom, R. H., Eine Untersuchung über die verhältnismäßige Affinität für Baumwolle und den Beizwert der Gerbstoffe von Gallen, Sumach, Myrobalanen, Dividivi und Quebracho. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **14**, 6.—9. Jan.; C. 1919, II, 759.)

g) Kautschukchemie.

- Barrowcliff, M., Theorie der Koagulation des Hevealates. (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 48, 1918; C. 1919, II, 854.)
- Kratz, G. D., u. A. H. Flower, Die Vulkanisation von Kautschuk bei konstanter Temperatur und bei einer Reihe von steigenden Temperaturen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**, 30; C. 1919, IV, 740.)
- Laboratoire de Delft, Analysen- und Bestimmungsmethoden des Laboratoriums zu Delft (Holland). Untersuchungen über die Chemie des Rohkautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha **15**, 9521, 1918; C. 1919, IV, 742.)
- Peachy, S. J., u. M. Leon, Die Oxydation des Kautschuks. (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 55, 1918; C. 1919, I, 938.)
- Repony, R., Einwirkung des Lichts auf nichtvulkanisierte Kautschukgemische. (India Rubb. Journ. **58**, Nr. 2; C. 1919, IV, 668.)
- Stevens, P., Die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1916. (Caoutchouc et Guttapercha **15**, 9408, 1918; C. 1919, IV, 740.)
- Twiss, D. F., Kautschuk als Kolloid. (S.B. Soc. of Chem. Ind. Abt. Birmingham, 12. Dez. 1918; Chem.-Ztg. 1919, 500.)
- Die natürlichen Vulkanisationsbeschleuniger des Parakautschuks. (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 51, 1918; C. 1919, II, 854.)
- Vries, O. de, Der Gebrauch von Aräometern zur Bestimmung des Kautschukgehaltes im Milchsaft. (India Rubber Journ. **58**, Nr. 2; C. 1919, IV, 671.)
- u. H. J. Hellendoorn, Die Zugfestigkeit von Kautschuk-Schwefelmischungen. (India Rubber Journ. **57**, Nr. 26; C. 1919, IV, 670.)

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

- Die verschiedenen Zusammensetzungen von Leim in der Industrie. (Rev. des produits chim. **21**, 149, 1918; C. 1919, II, 853.)
- Rudeloff, M., Prüfung von Tischlerleim auf Bindekraft. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde West 1918, Heft 1 u. 2.)
- Untersuchungen von Tischlerleim. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde West 1919, Heft 1 und 2.)
- Ruf, O., Verarbeitung von Klebstoff-Lösungen, -Emulsionen und -Suspensionen auf feste Form. D.R.P. 312100, Kl. 22i, vom 4. Juni 1918. (R. Chem.-Ztg. 1919, 152.)
- i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.*
- Heermann, P., Verhalten von Baumwolle verschiedener Reinigungsgrade zu Lösungen von Metallsalzen. (Chem.-Ztg. 1919, 195.)
- Hirazuka, E., Die Bildung des Seidenfadens. (Bull. Imp. Seric. Exp. Station Nakano **1**, 203, 1918; Rev. gén. des Sciences pur. et appl. **30**, 36; C. 1919, I, 1042.)
- Melander, K. H. A., Etwas über Sulfitleuge. (Tekn. Tidskr. [Kemi och Bergvetenskap] 1918, Nr. 10-12; C. 1919, I, 862.)
- Schwalbe, C. G., Ueber Zellstoffschleime, ein Beitrag zur Kenntnis der Beizsalzspaltung durch Zellulose. (R. Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker in Würzburg vom 4. bis 7. Sept. 1919; Chem.-Ztg. 1919, 612.)
- Schwarz, R., Aus der Zelluloseindustrie. (SB. Ver. österr. Chemiker 22. Jan. 1919; Chem.-Ztg. 1919, 404.)
- Waentig, E., Ueber die Färbung der Wolle und Seide mit starken Säuren. (Text. Forschg. **1**, 59; C. 1919, IV, 692.)

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

- Brokaw, A. D., Eine Erklärung der sog. Paraffinerde („paraffin dirt“) von den Golfküstenfeldern. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1918, 947; C. 1919, II, 867.)
- Bürstenbinder, R., Die Wirkungsart der der Gerinnung von Holzöl verzögernden oder verhindernden Zusätze. (Farben-Ztg. **23**, 243, 1917; C. 1919, II, 944.)
- Das Belani'sche Verfahren zur Beschleunigung des Kristallisationsprozesses in paraffinhaltigen Oelen. (Petroleum **13**, 358.)
- Grün, Ad., Die Fettchemie und Fettindustrie in den Jahren 1914–1918. (Chem.-Ztg. 1919, 821.)
- Hardy, W. B., u. J. K. Hardy, Eine Mitteilung über statische Reibung und die schmierenden Eigenschaften gewisser chemischer Substanzen. (Phil. Mag. [6] **33**, 32; C. 1919, III, 740.)
- Ingle, H., u. A. Woodmansey, Polymerisiertes und oxydiertes Leinöl. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 101; C. 1919, IV, 505.)
- Kühl, H., Ueber Magnesium-, Kalk- und Tonerdesalze in der Waschmittelfabrikation. (Seifensieder-Ztg. **45**, 369, 1918.)
- Leimdörfer, J., Das Schäumen der Seife. (Seifensieder-Ztg. **46**, 273; C. 1919, IV, 754.)
- Lord, E. C. E., Ultramikroskopische Untersuchung disperser Kolloide im bituminösen Straßenbaumaterial. (Journ. of Agricult. Res. **17**, 167, 1919.)

- Matteson, W. G., Eine Erklärung der sog. Paraffinerde von den Golfküstenölfeldern. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1918, 1674; C. 1919, II, 867.)
- Oelschlager, E., Die Zähigkeit von Oelen. (Zeitschrift Ver. Deutsch. Ing. **62**, 422, 1918.)
- Ostwald, Wa., Graphitschmierung. 1. Vom Wesen der Graphitschmierung. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. **23**, 110; C. 1919, II, 788.)
- Paul, L., Ueber die Bildung der Harzalkaliseifen und deren Verwendung als Harzleim. (Seifenfabr. **38**, 93, 1918.)
- Pierron, L., Schmiermittel und Ersatzstoffe vor und während des Krieges. (Rev. de chim. ind. **27**, 69, 1918; C. 1919, II, 788.)
- Pilat, St. v., u. W. v. Piotrowski, Ueber die Verarbeitung von Rohölemulsionen. (Petroleum **13**, 1045.)
- Serger, H., u. E. Alpers, Ueber tonige Seifenersatzstoffe. (Veröffentl. a. d. Geb. d. Militärsanitätsw. Heft 66, S. 81.)
- Stern, E., Ueber Cumaronharze. (Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 246; C. 1919, IV, 667.)
- Vollmann, Tetralin, ein neuer Terpentinölersatz. (Farben-Ztg. **24**, 1689; C. 1919, IV, 668.)
- Zänker, Die Beeinflussung der Waschwirkung von Seife und Seifenpulver durch Wasserglasfüllung. (Seifenfabr. **39**, 29, 1919.)

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

- Etwas zur Wirtschaftlichkeit der Fettthefefabrikation. (Brennereiztg. 1919, Nr. 1347.)
- Hayduck, F., Die Arbeiten der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. (SB. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin, Vers. 15. Okt. 1919; Chem.-Ztg. 1919, 796.)
- Windisch, W., u. W. Dietrich, Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. I. Aziditätsbestimmungen mit den Homologen der Fettsäurereihe. (Biochem. Zeitschr. **97**, 135, 1919.)
- Neue Wege zur Bestimmung der Azidität in Würzen, Bieren und anderen physiologischen Flüssigkeiten. (Wochenschr. f. Brauerei **36**, 189; C. 1919, IV, 544.)

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

- Anleitung zur Sauerteigführung für Kriegsbrot. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen **10**, 49, 1918; C. 1919, II, 931.)
- Artl, E., Die Herstellung von Eisenpräparaten. (Apoth.-Ztg. **33**, 178, 1918.)
- Chodat, R., Fermente und Heilmittel. (Eine Methode zur Unterscheidung von Dialysaten und Tinkturen.) (Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**, 137; C. 1919, II, 876.)
- Fornet, A., Der Einfluß richtiger und falscher Gärung auf die Beschaffenheit unserer Kriegsbrote. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen **10**, 50, 1918; C. 1919, II, 931.)
- Gerum, J., Ueber den Ausmahlungsgrad der Mehle. (Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. **37**, 145; C. 1919, IV, 674.)
- Jermstad, A., u. A. Gaule, Ueber das Verhalten des Zinns gegen destilliertes Wasser und wässrig medikamentöse Lösungen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**, 89, 1919.)
- Kalning, H., Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrote. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **36**, 278, 1918; C. 1919, II, 932.)

- Liesegang, R. E., u. A. Abelman, Kieselsäure als Salbengrundlage. (Pharm. Zentralh. 60, 121; C. 1919, II, 798.)
- Mannich, C., Ueber die Adsorbierbarkeit der Digitalisblätterglukoside. (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 29, 206; C. 1919, II, 877.)
- Marchadier u. Goujon, Die Bestimmung des Klebers. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 19, 425; C. 1919, IV, 625.)
- Mohs, K., Rübenmehl als Streckungsmittel für die Brotbereitung. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 10, 3, 1919; C. 1919, II, 930.)
- Neumann, M. P., Kriegsbrot, Uebergangsbrot, Friedensbrot. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 10, 137, 1918; C. 1919, II, 932.)
- Norris u. Macallop, Filtration von Rohsaft aus Zuckerrohr im Laboratorium. (Int. Sug. Journ. 21, 124, 1919.)
- Scheffer, Ueber den Nachweis von mechanischen Beschädigungen der Stärkekörner. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 11, 41; C. 1919, IV, 749.)
- Schellbach, H., Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrote. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 36, 280, 1918; C. 1919, II, 932.)
- Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbinding, Zerkleinern, Rauchfrage.*
- Anklam, G., Filtersand. (Tonind.-Ztg. 43, 655; C. 1919, IV, 493.)

- Blomfield, A. L., Feinzerkleinerung in Kugelmöhlen. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 736; C. 1919, IV, 606.)
- Bruhl, P. T., Kalk als Klärmittel. (Eng. Min. Journ. 107, 1089; C. 1919, IV, 730.)
- Claassen, H., Die Schlammabscheidung durch Schleudern. (Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1919, 57; C. 1919, II, 855.)
- Schäumen siedender Lösungen, Schaumabscheider, Safffänger. (Zentralbl. f. Zuckerind. 27, 500, 1919.)
- Coates, Ueber Norit. (Int. Sug. Journ. 21, 193, 1919.)
- Gasreinigung mittels Elektrizität. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 23, 6; C. 1919, II, 728.)
- Halen, J., Die Herstellung aktiver Kohlen. (Kunststoffe 9, 23; C. 1919, IV, 634.)
- Heimrod, A. A., u. H. D. Egbert, Der Cottrellprozeß in der Schwefelsäureindustrie. (Chem. Metall. Eng. 19, 309, 1918; C. 1919, II, 835.)
- Martell, P., Die Selbstentzündung der Kohle. (Zeitschr. f. Dampfkessel und Maschinenbetrieb 42, 84; C. 1919, II, 783.)
- Périgrin, J. B., Einige neue Anwendungen der Kieselgur. (Rev. de chim. ind. 27, 5.—7. Jan. 1918; C. 1919, II, 739.)
- Staněk, Beseitigung der Kalksalze aus saturierten Säften. (Zeitschr. f. Zuckerind. čechoslov. Rep. 1, 53, 1919.)
- Wiederbelebung des Karboraffins. (Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 42, 331, 1919.)

Referate.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Allen, G. L., Flotation von oxydischen Bleizerzen. (Chem. Metall. Engin. 20, 169, 1919.)

Das Verfahren veranschaulicht die hauptsächliche Mitwirkung von Oberflächenkräften bei der Flotation: Oxydische Bleierzze brauchen nur oberflächlich mit Na_2S in PbS übergeführt zu werden. Sie werden dadurch zur Flotation geeignet. R. E. Lg.

Arnold, H., Das Metallspritzverfahren, seine wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen. (Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 209, 1917.)

Beim Schoop'schen Verfahren werden längliche Teilchen von 0,01 bis 0,15 mm durch den Luftstrom vom geschmolzenen Metalldraht abgezogen. Sie treffen weder im geschmolzenen Zustande auf die zu überziehende Schicht auf, noch schmelzen sie dort wieder durch den Aufprall. Es entsteht eine Metallpappe durch Verfilzung der Teilchen. [Die Porosität muß also eine außerordentlich viel höhere sein als bei Metallguß.] Kupfer oxydiert sich dabei teilweise. Es scheint, als sei das Kupferoxydul im gespritzten (und nachher nicht mehr erhitzten) Kupfer als feinste Emulsion enthalten. R. E. Lg.

Barff, Eisenoxydul-Ueberzug als Rostschutz. (Drogisten-Ztg. 45, 1229, 1919.)

Eine vollkommen dichte Membran von Eisenoxydul bildet sich auf dem Eisen bei fünfständiger Einwirkung von überhitzten Wasserdämpfen bei etwa 260°. Erhitzung darin auf 650° macht angeblich selbst angefeiltes Eisen rosticher. R. E. Lg.

Buchner, G., Zur Kenntnis der elektrolytischen Metallabscheidungen nach Art der technischen galvanischen Niederschläge im Zusammenhang mit kolloiden Vorgängen. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. N.F. 51, 151, 1919.)

Ein geringer Zusatz von Gelatine in elektrolytischen Metallbädern veranlaßt oft einen glänzenden, ein größerer Zusatz einen spröden Metallniederschlag. Nach E. Müller wird das Metall zuerst in kolloider Form ausgeschieden. Es bildet mit dem ebenfalls kolloiden Fremdstoff ein komplexes Kolloid. Dieses wird unter der Wirkung des Potentialgefalles elektrosmotisch auf die Kathode gepreßt. Deshalb ist Gelatine nur in saurem (z. B. Cu -) Bad wirksam. Nach Kohlschütter's Erklärung tritt dagegen an den Grenzflächen eine Haut von adsorbierten Lösungsbestandteilen auf. Diese bewirkt eine bestimmte Kernverteilung und prägt dadurch dem abgeschiedenen Metall eine besondere Form auf. Buchner schließt sich der letzteren Auffassung an. R. E. Lg.

Buchner, G., Die Metallfärbungen in ihrer Beziehung zur Kolloidchemie mit Hinblick auf die japanischen Färbungsverfahren. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. N.F. 51, 144, 1919.)

Die japanischen Metallfärbungen unterscheiden sich von der unsrigen immer noch durch besondere Schönheit und Leuchtkraft. Die Japaner verwenden besonders oft kolloide Zusätze zu solchen Färbebädern. Ihre Kupferbäder enthalten wahrscheinlich kolloide Hydroxyde. Zuweilen wird ein kolloider Extrakt aus dem Kari-yasu-Gras verwandt. R. E. Lg.

Czochralski, J., Die Metallographie des Zinns und die Theorie der Formänderung bildsamer Metalle. (Metall u. Erz 13, 381, 1916.)

Ein Abschnitt behandelt die Abhängigkeit der Dispersität des rekristallisierten Metalls vom Grade der vorangegangenen Verlagerung: Unterhalb der unteren Rekristallisationstemperatur, die je nach dem Grade der vorangegangenen Verlagerung verschieden hoch liegen kann, ist es nicht möglich, eine Aenderung der Korngröße praktisch zu erreichen. Wird diese Temperatur jedoch überschritten, so nimmt das Korn die der Temperatur- und Verlagerungskurve zugeordnete mittlere Größe bald an. Längeres Warmhalten auf dieser Temperatur ändert die Korngröße nicht mehr wesentlich. Erst bei noch höherer Temperatur wird es wieder größer. Die Steigerung der Korngröße findet ihre natürliche Begrenzung nach der Auslösung sämtlicher Reckspannungen des Arbeitsguts. Bei sehr schwachem Recken (innerhalb des elastischen Gebiets) bleibt der Rekristallisationsvorgang gänzlich aus.

Bei den niedrigsten wirksamen Glühtemperaturen entstehen winzige neue Kristallkerne in jedem ursprünglich verlagerten Korn. Schwächer verlagerte Stellen wirken als Hemmnisse für die Weiterkristallisation. So kann die Dispersität unter Umständen bei der Rekristallisation steigen statt sinken. R. E. Lg.

Kohlschütter, V., u. E. Vuilleumier, **Ueber Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 300, 1918.)

Das bei der elektrolytischen Nickelabscheidung als Kathode benutzte Platinblech war auf der einen Seite durch Vaseline-Ueberzug vor einer Metallabscheidung geschützt. Die andere Seite dieses „Kontraktometers“ biegt sich mit zunehmendem Metallbelag immer mehr konkav ein. Die abgeschiedene Metallhaut kontrahiert sich also nachträglich. In Bädern ohne gleichzeitige H_2 -Entwicklung erfolgt die Kontraktion sprunghaft. Hier treten die Verzögerungserscheinungen ein. Bei feinkörnigerem Niederschlag ist die Kontraktion geringer.

Die Erscheinung wird folgendermaßen gedeutet: Auf der Kathode entsteht eine Gashaut. Diese bedingt als Dispersionsmittel eine anfänglich hohe Dispersität des Metalls. Dann erfolgt eine spontane Sinterung des letzteren. [Ein Bedenkliches scheint Ref. im folgenden zu liegen: Durch nachträgliche Beladung durch H_2 bei höherer Stromdichte geht die Kontraktion wieder zurück. Entweichen des Wasserstoffs schafft sie wieder. Dies wird man aber doch wohl schwerlich als Dispersitätserhöhung und -Verminde- rung des Metalls deuten können.] R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Anonym, **Ueber die Veränderlichkeit der trockenen und teigförmigen Körperfarben.** (Farben-Ztg. 24, 730, 770, 1919.)

Zahlreiche Tonarten, gebrannte Eisenoxydfarben usw. verändern bei längerem Lagern ihre Dispersität. Das lockere Pulver wird klumpig und macht Schwierigkeiten bei der Verarbeitung.

Manche Teigteerfarblacke werden beim Lagern trotz Verhinderung der Wasserverdunstung konsistenter. Am stärksten ist das bei solchen, die größere Mengen von Tonerdehydrat neben Blanc fix, das gleichzeitig mit diesem gefällt wurde, enthalten. Diese Erstarrung des Teigs tritt bei Farblacken der Säurefarbstoffe häufiger und rascher ein als bei den basischen Teerfarblacken oder den Lacken der Beizenfarbstoffe. Auch die Art der Fällung des Tonerdehydrats ist von Einfluß. Manche Farben, welche die

Presse in einem scheinbar sehr weichen Zustande verlassen, gehen sehr rasch in einen steifen Teig über. Das gleiche zeigt sich bei manchen Teerfarblacken, die als Substrate größere Mengen von Oel- oder Harzseifen enthalten. Oel- und Harztonerdeseifen dicken im allgemeinen leichter ein als die gleichen Zinkseifen. R. E. Lg.

Denmead, W. A., **Winke für Versuche zur Herstellung von Emails.** (Transact. of the Americ. Ceram. Soc. 16, 445, 1914; Sprechsaal 52, 128, 1919.)

Erhaltung gleichmäßiger Viskosität bei Auftragung von Emails durch Tauchen oder Aufspritzen: In einem kupfernen Rührlöffel sind Löcher von solchem Durchmesser gebohrt, daß die Emaille gerade bei Erreichung der gebrauchten Viskosität hindurchzufließen vermag. R. E. Lg.

Endell, K., **Ueber neuere Zementforschung.** (Zement 1918, Nr. 49 — 51.)

Das Abbinden des Zements ist ein Kristallisationsvorgang. Er wird hervorgerufen durch die Bildung von Kalzialumaluminatplättchen und Kalziumsilikatnadeln. Der Erhärtungsprozeß beruht auf der Abscheidung einer Gelmasse aus Kalziumsilikat. Diese verkittet die Kristalle.

Als Rohstoff für die Zementfabrikation hat bekanntlich die Gießereiroheisenschlacke besondere Bedeutung gewonnen. Diese würde bei langsamer Erkaltung bei etwa 500° zu einem feinen Pulver zerrieseln. Dieses wäre zementchemisch wertlos. Dieses Zerrieseln beruht auf der molekularen Umwandlung eines (dem Kalziumorthosilikat nahestehenden) Hauptgefügebestandteils. Verwendbar ist nur die durch plötzliche Abscheidung glasig erstarrte Schlacke. Dadurch wird die Bildung von Kristallen verhindert.

Bei der Entstehung des Portlandzementklinkers muß eine Diffusion im festen Zustand angenommen werden. R. E. Lg.

Endell, K., **Ueber tonerdereiche Zemente.** (Zement 1919, Nr. 29 — 31.)

Auf Grund der Hypothesen vom (anorganischen) „Zementbazillus“ usw. hatte man bisher eine gewisse Scheu vor der Verwendung tonerdereicher Mischungen. Hier wird dieselbe als grundlos hingestellt. Im Dreistoff-System CaO , Al_2O_3 , SiO_2 treten auch im Al_2O_3 -reichen Gebiet hydraulisch erhärtende Verbindungen auf. Durch Schmelzung bei 1600° erhalten diese eine ganz auffallend hohe mechanische Festigkeit. (Die gewöhnlichen Zemente werden allerdings nur gesintert. Sintern ist gewissermaßen ein nicht zu Ende geführter Schmelzprozeß.) Bei einjähriger Einwirkung von 15prozentiger $NaCl$ oder zwölfprozentiger $MgSO_4$ ließ sich ein Angriff nicht feststellen. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit dem Verhalten Al_2O_3 - und SiO_2 -reicher Portlandzemente im Meerwasser. R. E. Lg.

Grempe, P. M., **Die Verwendung von Talkum für technische und chemisch-technische Zwecke.** (Allg. Anz. d. Chem. Ind. 1919, Nr. 5.)

Dieses pulverisierte wasserhaltige Aluminiumsilikat adsorbiert stark Öle und Fette. Mit diesen findet es Verwendung für Bohnermasse, Saalglätten, Wagenfette, Stopfbüchsenpackungen, Exzenterschmieren, Kammradschmieren, Fahrradglätten, Dichtungs- und Gleitschmieren, Kolbenstangenfetten. Mit adsorbiertem Fett ist Talkum ein Hauptbestandteil der Schuhwischen und Auffarbmassen für weiße und farbige Schuhe, der Riemenschmieren. In der Lederindustrie dient es zum Strecken der Seifenschmieren;

beim Aufwalken zur Entfernung noch anhaftenden Fetts durch Adsorption; zum Einstäuben von Lederwaren. In der Kosmetik zum Strecken von Pomaden, Pudern, zur Nagelpflege, für Massage, als Streupulver. In der Pharmazie als Bindemittel für Tabletten. Pastellstifte. Modelliermassen (Plastilina). Trübung und bernsteinähnliche Wolkenbildung in der Glasindustrie. Für leicht poröse Kunststeine. In der Papierindustrie dient es zum Füllen der Poren und Glätten der Oberfläche. Es befördert die Verfilzung der Faser, beseitigt die Durchsichtigkeit und setzt die Dehnungsneigung des Papiers herab. R. E. Lg.

Hertwig, Th., **Wolfram und Molybdänfarben.** (Sprechsaal 52, 199, 1919.)

5proz. Natriumwolframat-Lösung wird mit etwas verdünnter HCl versetzt und dialysiert. Das von Elektrolyten befreite Wolframsäure-Sol wird vorsichtig eingedampft. Mit einer Auflösung von 4 Teilen des Kolloids in 1 Teil Wasser erhält man eine gebrauchsfertige Malmasse. Dieselbe brennt sich auf tonerde- und quarzreichen Glasuren, in reinem Orange ein. R. E. Lg.

Le Chatelier, H., **Kristalloide statt Kolloide in der Theorie der Zemente.** (Chem. News 117, 85, 1918.)

Das Wesentliche bei der Erhärtung ist die Bildung von sich verfilzenden Kristallnadeln aus der übersättigten wässrigen Lösung der (leichter löslichen) hydratischen Bestandteile. Die hierbei frei werdende geringe Wassermenge soll dann auch zu einer intermediären Lösung der anhydriischen Bestandteile Anlaß geben können. [Das Wasser bildet aber doch nach Abgabe des Uebersättigten immer noch eine gesättigte Lösung. Dieser würde ein weiteres Lösevermögen fehlen. Man müßte hier die stärkere Löslichkeit der höher dispersen Anteile in Betracht ziehen. Es würde sich dann um eine „Ostwald-Reifung“ handeln. Temperaturschwankungen würden natürlich auch die Neuentstehung übersättigter Lösungen ermöglichen. Aber ein häufigeres Steigen und Fallen der Temperatur kommt hier nicht in Betracht. Ref.] R. E. Lg.

Mühlhaeuser, O., **Ueber die in Scherben einer Zinkmuffel sich bildenden Farbstoffe und deren Umwandlung durch die Muffel- und Ofengase.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 53, 1919.)

Nicht nur durch die Poren neuer Muffeln, sondern auch durch die glühenden Wände älterer Gefäße vermögen die Ofen- und Muffelgase und in geringerem Maße auch die atmosphärische Luft durchzutreten. Die beiderseits einhüllenden, im Erweichungszustande befindlichen Silikathäute (Glasur und Schlackenschicht) müssen also ebenfalls dafür durchlässig sein. So können die in Scherben vorhandenen Titan-, Eisen- und Manganverbindungen unter Farbstoffbildung oder Entfärbung verändert werden. Verf. denkt an ein „Hindurchschlüpfen der Gase durch die engen Fugen, welche die eine solche Haut zusammensetzenden Molekülaggregate freilassen“. R. E. Lg.

Pukall, W., **Ueber die Vorgänge beim Brennen keramischer Waren.** (Sprechsaal 52, 61, 69, 77, 1919.)

Dabei muß sehr auf die Entweichbarkeit der sich bildenden Gase durch die Poren des erhitzten Materials geachtet werden. Diese Gase bilden sich zunächst hauptsächlich aus dem vom Ton adsorbierten und später auch aus dem Hydratwasser. Später ist es aus den Carbonaten und verbrennenden Humus gebildete CO_2 . Bei einem zu plötzlichen Temperatur-

anstieg genügt die Porenweite nicht zum Entweichen. Zerspaltung kann die Folge sein. Die Verbrennung der kohligten Bestandteile und Entweichung der CO_2 muß vor Eintritt des Porenschlusses durch Sinterung erfolgen. Sonst bleibt der Scherben durch Kohlenstoff gefärbt oder es bilden sich Blasen. — Auch mit einem Eindringen der Gase in den porösen Scherben muß man rechnen. Er ist kälter als die Ofengase und nimmt deshalb aus diesen Wasser und Ruß auf. Zur Verbrennung des Kohlenstoffs muß man später durch Verwendung einer oxydierenden Flamme Sauerstoff in die Poren eindringen lassen. Erst danach darf die Sinterung einsetzen. — Von sehr großem Einfluß ist natürlich bei diesem allem der Dispersitätsgrad des Materials. R. E. Lg.

Ruff, O., u. G. Lauschke, **Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen. IX. Ueber die Herstellung von Zirkongegenständen.** (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 97, 73, 1916.)

In den Abhandlungen II und IV war der Einfluß der häufig dem Zirkondioxyd zugesetzten Klebstoffe auf die Porigkeit untersucht worden. Sie vergrößern dieselbe. Mehl und Rohrzucker erwiesen sich als ungünstiger als Stärke. Stärkekleister ist ungünstiger als trockne Stärke.

Die Porigkeit hängt (wie die Schwindung) zunächst von der Temperatur ab, bei der die für die Massen verwendeten Oxyde gegläht worden waren. Bei je niedriger Temperatur die Oxyde fertiggestellt worden waren, bzw. je höher ihre Dispersität war, um so dichter brennen sich die daraus gefertigten Gegenstände. Die aus reinem Oxyd gefertigten Tiegel werden um so dichter, bei je höherer Temperatur sie gebrannt werden. Zugesezte Kieselsäure verdampft unter vermindertem Druck zum größten Teil schon unterhalb 2000° und erhöht dabei zunächst die Porigkeit. Für ein Fertigbrennen bei 1000° ist zur Erzielung dichter Gefäße ein Zusatz von etwa 1 Proz. Tonerde am geeignetsten; bei 2200° etwa 1 Proz. Thordioxyd; bei 2400° etwa 1 — 3 Proz. Yttererde. Größere Zusätze erhöhen die Porosität. Magnesium- und Berylliumoxyd verringern, in kleinen Mengen angewendet, gleichfalls die Porosität, jedoch in geringerem Maße. R. E. Lg.

Seidel, R., **Kombiniertes Stempel-Spritzverfahren.** (Sprechsaal 52, 95, 1919.)

Das Geschirr wird zuerst mit einem Firniß gestempelt, dann auf die klebrige Schicht die einzubrennende Farbe als Pulver aufgeblasen. R. E. Lg.

Silverman, A., u. P. D. Neckerman, **Die Versilberung von Glas.** (Trans. of the Americ. Ceramic. Soc. 17, 1915; Sprechsaal 52, 78, 1919.)

Beschreibung von 57 Versuchen mit verschiedenen Reduktionsmitteln für Silberoxydammoniak. Nur bei wenigen wurde diese eigenartige Verteilungsform erreicht. R. E. Lg.

Shaw, J. B., **Die Fluoride als Trübungsmittel.** (Trans. of the Americ. Ceramic. Soc. 16, 577, 1914; Sprechsaal 52, 53, 1919.)

Mit verschiedenen Fluoriden sind in der Glas- und Emaillefabrikation ausgezeichnete Ergebnisse erzielt worden. Die Erklärungsarten sind sehr verschiedene a) SiF_4 wird in der Wärme in Glas gelöst. Bei der Abkühlung wird es gefällt und in Suspension gehalten. b) SiF_4 führt zu einer Entglasung. c) Bildung von Natriumsiliziumfluorid oder d) von Aluminiumfluorid. e) Ausfällung des Al_2O_3 nach Entweichung des F als SiF_4 . — Je nach der Zusammensetzung des Gla-

ses mag die eine oder die andere berechtigter sein. [Landrum und Silverman machen auf die Möglichkeit einer Trübung durch feinste Gasbläschen aufmerksam.] R. E. Lg.

Springer, L., **Kohlegelb - Glas.** (Sprechsaal 52, 88, 1919.)

Bisher schrieb man die (beabsichtigte) Gelbfärbung des Glases durch kohlenstoffhaltige Zusätze einer Wirkung auf vorhandene oder zugesetzte Sulfate zu. Jedoch kann man auch bei Abwesenheit von Sulfat eine (allerdings etwas schwächere) Gelbfärbung erhalten. Vielleicht ist der Kohlenstoff hierin kolloid verteilt. R. E. Lg.

d) Photographie.

Albert, A., **Der Fotoldruck.** (Phot. Korresp. 56, 170, 1919.)

Beim Auflegen einer unfixierten Zyanotypie auf eine Gallertschicht aus Gelatine 100 g, FeSO_4 1 g, Wasser 600 ccm wird die Schicht unter den unbelichtet gewesenen Stellen der Kopie fähig zur Annahme von fetter Druckerfarbe. Von der damit eingewalzten Schicht lassen sich Abklatsche auf Papier machen. Dieses Verfahren von A. Tellkamp (1905) modifiziert Albert durch Verwendung der 2 mm hoch auf eine Zinkplatte gegossenen Gallertschicht aus: Gelatine 40, Glyzerin 4, Ochsen-galle 6, Wasser 200 mit Zusatz von 0,5 FeSO_4 in wenig Wasser. Das Eindiffundieren des unveränderten Ferrizyankaliums von der aufgelegten Kopie aus dauert 30–60 Sekunden. Es lassen sich über 30 Abzüge machen. R. E. Lg.

Burian, J., **Ueber die Anwendung von gehärteter Gelatine in der Photolithographie.** (Zeitschrift f. Repr.-Technik 21, 58, 1919.)

Schlechte Gelatinesorten können durch Zusatz von etwas Kalialaun für photolithographische Zwecke brauchbar gemacht werden. Alaunzusatz von 2 Proz. des Gelatinegewichts erhöht die Gallertfestigkeit um 30 Proz., den Erstarrungspunkt um 1° . Ein Zusatz von 5 Proz. erhöht die Festigkeit um 64 Proz., den Erstarrungspunkt um 2° . Die Entwicklungsfähigkeit der gehärteten Umdruckpapiere ist selbst bei 5 Proz. Alaun sehr gut. Hierbei genügt auch die Klebefähigkeit der feuchten Schicht noch zum Verhindern eines Gleitens auf der Druckform beim Durchziehen unter dem Reiber. Erst bei höherem Gehalt ist das Auftreten verbreiteter oder doppelter Linien zu befürchten. R. E. Lg.

Formstecher, F., **Der Einfluß der Lichtstärke im Auskopierprozeß.** (Phot. Chronik 1919, 75.)

Es wird folgende Annahme gemacht: Bei intensiver Bestrahlung von dispersem AgCl schützt die rasch entstehende oberflächliche Lage von dunklem Ag die tieferen Schichten vor der Lichtwirkung. Bei langsamem Einstromen der gleichen Lichtmenge können dagegen auch tiefere Lagen reduziert werden. In den Auskopierpapieren ist daneben noch molekulardisperses oder suspensoides Silberzitat vorhanden. Dieses liefert bei der Belichtung rotes Ag . Im starken Licht entstehen hauptsächlich Photozitatbilder gegenüber den Photochloridbildern im schwachen Licht. Erstere sind weniger deckend. Hierauf wird die bekannte Zunahme der Kontraste beim Kopieren im gedämpften Licht zurückgeführt. R. E. Lg.

Formstecher, F., **Der Einfluß des gelben Lichtes im Auskopierprozeß.** (Phot. Chronik 1919, 211.)

Bei Belichtung mit gelbem Licht bilden sich aus reinem AgCl kleinere und daher rote Silberultra-

mikronen. In den Silberzitat-enthaltenden Auskopierpapieren verschieben sich jedoch die Verhältnisse. R. E. Lg.

Formstecher, F., **Der Farbenumschlag der Kopien im Fixierbad.** (Phot. Rundschau 56, 60, 1919.)

Wie läßt sich das Gelbrotwerden der violett auskopierten Zelloidinbilder im Fixierbad erklären? Das darin enthaltene Photozitat ändert für sich allein beim Fixieren die Farbe nicht erheblich. Wohl aber das Photochlorid. Chemisch bleibt das als Farbesubstanz wirksame metallische Silber unverändert. Aber es wird durch den Elektrolyt nach seiner Befreiung aus der Adsorptionsverbindung (durch Węs-lösung des AgCl) koaguliert. Das ist allerdings wegen der Wirkung des Bindemittels der Schicht nur in beschränktem Maße der Fall. Denn das Silber bildet mit dem letzteren einen Farblack. [Von einer Koagulation des kolloiden Silbers sollte man aber umgekehrt einen Uebergang in Braun oder Grün erwarten! Weshalb soll sich da das aus dem Photozitat freigewordene Silber anders verhalten? Ref.] — Formstecher begründet mit seiner Hypothese auch die Unmöglichkeit der Erhaltung der Farben beim Fixieren der Heliochromien von Poitevin. R. E. Lg.

Hansen, F., **Vom Manualverfahren.** (Dingler's polytechn. Journ. 333, 227, 1918.)

Eine Glasplatte ist mit einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -haltigen Gelatineschicht bedeckt. Diese wird mit der Schichtseite auf ein Bild oder eine Schrift gelegt und dann durch die Glasplatte hindurch belichtet. Ueber den hellen Stellen des Bildes ist die Lichtwirkung durch die Reflexion eine größere als über den dunklen. An ersteren wird also die Gelatineschicht stärker gerbt. Sie vermag dann dort bei einer Nachbehandlung mit einem wasserlöslichen Farbstoff weniger davon aufzunehmen. So kommt ein negatives Bild zustande. R. E. Lg.

Hnatek, A., **Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste.** (Zeitschrift f. wiss. Photogr. 18, 198, 1919.)

Liesegang hatte Hnatek gegenüber auf die „Relieftheorie“ des Silberbildes in der Gelatineschicht aufmerksam gemacht: Je nach der Tiefe des Eindiffundierens des Entwicklers in die Gallertschicht wird der Vergleich zwischen starker, kurzer und schwacher, langer Belichtung beeinflusst. Hnatek gibt dies zu. Ebenso den Einfluß des Dispersitätsgrades des Ag-Korns bei der Aufsichtbetrachtung. R. E. Lg.

Kropf, F., **Zur Kenntnis des latenten Lichtbildes.** (Phot. Korresp. 56, 141, 1919.)

Zusatz von AgBr führt zu einer raschen Bräunung des Entwicklers. Zusatz von kolloidem metallischen Ag hat diese Wirkung nicht. Andererseits vermag Zusatz von kolloidem Ag zu einer AgBr -Emulsion nur bei der physikalischen Entwicklung (mit naszierendem Ag) eine Verschleierung herbeizuführen. Bei der chemischen Entwicklung ist letzteres unwirksam. Hiernach glaubt Verf., dem Br die Hauptwirkung bei der chemischen Entwicklung zuschreiben zu dürfen. Statt von einer Silberkeimtheorie sollte man von einer „Bromkeimtheorie“ sprechen. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Die Verteilung des Silbers im Negativ.** (Phot. Industrie 1919, 74.)

Verf. hatte 1895 die Hypothese aufgestellt, das grobe AgBr -Korn sei an sich nicht lichtempfindlicher als das kleine. Bei ersterem übertrage nur ein Keim bei der Entwicklung die Reduktion auf einen viel größeren Komplex als bei letzterem. Diese Hypothese

kann nicht mehr gehalten werden, seitdem die Mikroaufnahmen von Hodgson einen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Lichtempfindlichkeit des AgBr gezeigt haben. R. E. Lg.

Rieder, J., **Das Kornproblem.** (Zeitschr. f. Reprod.-Technik 21, 26, 1919.)

Der Ersatz des gleichmäßigen Rasterkorns durch ein unregelmäßiges Korn ist bisher in der Hochdruck-Reproduktionstechnik noch nicht geglückt. Schon bei den Daguerreotypen war eine Zerlegung in bildmäßig verteilte Punkte vorhanden. Denn diese bestehen aus kleinen Hg-Kügelchen. Aber deren Dispersitätsgrad ist zu hoch. Noch höher ist er bei den sonst so harmonisch verteilten Punkten des AgBr-Bildes. Sehr starke Verkleinerung der Bilder mit nachträglicher Wiedervergrößerung sollte nach D. R. P. Nr. 26242 ihre Dispersität auf das richtige Maß bringen. Aber auch dieses Verfahren hatte keinen Erfolg. Dem anscheinend so aussichtsreichen Versuch zur Ausnutzung des Lichtdruckkorns für den Hochdruck (Spitzer, Strecker, D. R. P. Nr. 231818) stellten sich ebenfalls in der Praxis Hindernisse in den Weg. Ebenso den verschiedenen Einstaubverfahren. Klimesch ließ nach D. R. P. Nr. 178918 kornförmig auf trocknende Harzlösungen auf kopierten Flächen auf trocknen. Die Harzkörner sollten sich entsprechend dem Kopiergrad verteilen. Aber wie alle anderen ist auch diese von zu vielen Zufälligkeiten abhängig. Eine zwangsläufige Zerlegung muß noch gesucht werden. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Von C. D. Harries. (Julius Springer, Berlin, 1919.) 258 S.

Vorliegendes Buch ist mehr als ein einfacher Abdruck früher publizierter Abhandlungen. Der Verfasser hat vielmehr das Material der Originalabhandlungen aus ihrer ursprünglichen Fassung nochmals herausgelöst, vielfach ergänzt und neu geordnet. Es bedarf keines besonderen Hinweises darauf, daß jeder wissenschaftlich interessierte Kautschukchemiker das vorliegende Werk als eine der wichtigsten literarischen Erscheinungen seit vielen Jahren ansehen und sich anschaffen wird. Nicht minder aber kann dem Kolloidchemiker die Lektüre dieses Buches empfohlen werden. Was besonders an organisch-chemischem Material zur Aufklärung dieses bemerkenswerten Kolloids bisher zu Tage gefördert worden ist, findet sich hier in maßgebender Weise zusammengestellt und verarbeitet.

Aber nicht nur die Konstitutionsfragen werden in diesem Buche behandelt, sondern an allen möglichen Stellen findet man Hingweise auch auf andere, z. B. physikalisch-chemische und nicht zuletzt kolloidchemische Seiten der Probleme. So unterscheidet C. Harries „stabile“ und „metastabile“ Zustandsformen des Kautschuks, er ist ebenfalls der Ansicht, daß Adsorptionsvorgänge namentlich im Anfangsstadium der Vulkanisation eine Rolle spielen, an anderer Stelle spricht der Verfasser im Verlaufe von Konstitutionsbetrachtung von „Kolloidvalenzen“ usw. Der Berichterstatter glaubt diese weitsichtiger Perspektive, die der Verfasser im vorliegenden Buche eingenommen hat, am besten kennzeichnen zu können durch wörtliche Anführung einiger Sätze aus dem „Ausblick“, mit dem das Buch schließt:

„Ueber die Unterschiede natürlicher und künstlicher Kautschuke hat man schon allerlei gelesen. Die meisten sind der Ansicht, daß die Molekulargrößen nicht dieselben seien. Steimmig erklärt die Unterschiede rein strukturemisch, indem er behauptet, daß der künstliche stets ein Gemisch von zwei strukturemischen isomeren Kohlenwasserstoffen und deshalb nicht mit dem Naturkautschuk identisch sei. Ich will diese Möglichkeiten durchaus nicht außer acht lassen, glaube aber, daß der Hauptgrund für die Differenzen, welche man beobachtet hat, kolloidchemischer Natur ist. Die Erfahrungen der modernen Kolloidchemie sind nämlich bisher durch den synthetischen Chemiker, meine Persönlichkeit nicht ausgenommen, nicht genügend berücksichtigt worden, während wieder die eigentlichen Kolloidchemiker sich außerstande erweisen werden, die schwierigen präparativen Aufgaben der Bearbeitung dieses Gebietes zu bewältigen, es sei denn, daß sie gleichzeitig geschulte Organiker wären.

Ich mache hier allerdings eine Voraussetzung, welche zwar noch nicht bewiesen ist, aber manches für sich hat:

daß nämlich der eigentliche technische Wert des Kautschuks, der sogenannte Nerv bzw. die Vulkanisationsfähigkeit von der Teilchengröße der aggregierten Masse, also vom Dispersitätsgrad abhängig ist. Die Viskositätsmessungen sprechen dafür. Es wird ein Optimum in bezug auf Nerv und Elastizität für die Teilchen, wie sie sich zusammenballen, geben. Werden sie gröber oder feiner, als dies Optimum verlangt, so gehen die in dieser Richtung günstigen Eigenschaften wieder zurück. Man müßte dies graphisch in Kurven verfolgen können. So scheinen sowohl die Naturkautschuke verschiedener Provenienz selbst voneinander als auch die künstlichen Kautschuke von diesen durch ihre Teilchengröße, den Dispersitätsgrad, zu differieren. Der rohe Naturkautschuk verliert beim Reinigen und Umfällen mit Benzol-Alkohol seinen Nerv und die Vulkanisationsfähigkeit zum großen Teil, was besonders bemerkenswert ist. Die rohen guten Naturkautschuke erscheinen gröber dispers als die einer chemischen Behandlung unterworfenen Verbindungen. Die Fragestellung für die zunächstliegende künftige Forschung liegt hier klar zutage: Rückumwandlung des umgefällten Kautschuks in ein disperses System von dem Grade des Rohkautschuks.

Es ist auch noch nicht sicher, ob der beste Parakautschuk schon das Optimum im Dispersitätsgrade besitzt. Die zukünftigen Bestrebungen sollten darauf gerichtet sein, sei es beim Übergang der Butadiene selbst während der Polymerisation in die Kautschuke, sei es bei der Abscheidung der schon polymerisierten Stoffe, kolloidchemische Kondensationsverfahren anzuwenden, welche die Dispersität in diesem Sinne günstig beeinflussen. Man hat diese Ziele bei der Abscheidung des Kautschuks aus dem Plantagenlatex bereits seit einiger Zeit verfolgt und ist dabei zu recht bemerkenswerten Ergebnissen gelangt. Auch beim Isoprenkautschuk scheint man schon solche Wege beschritten zu haben, wie die Patentliteratur besonders der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. anzeigt.

Es wird aber im letzteren Fall viel schwieriger sein, praktisch wertvolle Resultate zu erhalten, weil die Butadiene bei der Polymerisation teils unverändert bleiben, teils in Terpenkörper übergehen. Auch kleine Mengen dieser Stoffe werden die kolloidchemischen Kondensationsmöglichkeiten beeinflussen, wodurch es schwer wird, genügend grobdisperse Systeme zu erzeugen.“

Es sei zum Schlusse gestattet, auf ein kleines Mißverständnis hinzuweisen: Der Verfasser meint (S. 21, Anm.), daß der Berichterstatter den künstlichen Isopren-Kautschuk als „Isokautschuk“ bezeichnet habe. Dies ist nicht der Fall. Der Berichterstatter hat den Kautschuk überhaupt, gleichgültig ob es sich um das natürliche oder das künstliche Produkt handelt, zu den „Isokolloiden“ gezählt, d. h. zu solchen Systemen, in denen disperse Phase und Dispersionsmittel analytisch dieselbe Zusammensetzung haben. Ein besonders einfaches Beispiel für ein solches isodisperses System ist z. B. eine Schwefelschmelze, in der zwei verschiedene Schwefelmodifikationen gleichzeitig vorhanden sind, oder auch ein Gemisch von Styrol und Metastyrol. Auch hat der Berichterstatter bei der Nennung weniger an „Isomerie“ als an die ursprüngliche Bedeutung von „iso = gleich“ gedacht, im Sinne z. B. von isotrop, isotherm usw. Harries meint, die Bezeichnung „Isokolloid“ könnte zu Verwechslungen Anlaß geben und sollte durch einen anderen Namen ersetzt werden. Nun hat der Berichterstatter wie stets in solchen Fragen vor Aufstellung dieses terminus technicus mit verschiedenen Fachgenossen gesprochen, ohne daß eine bessere Bezeichnung gefunden werden konnte. Selbstverständlich wäre aber der Berichterstatter völlig bereit, bei Nennung eines besseren Namens, seine Bezeichnung zurückzuziehen. Wo. O.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der höheren Mathematik. Von E. Eichwald und A. Fodor. (Julius Springer, Berlin, 1919.) 503 S.

Der Berichterstatter muß gestehen, daß er mit ziemlich indifferenten Gefühlen an die Lektüre des vorliegenden Buches gegangen ist. Für das eine große Teilgebiet des Buches, die Einführung in die mathematische Behandlung physikalisch-chemischer Probleme war man gewöhnt zum *Nernst-Schönflies* oder zum *Mellor* zu greifen, für das andere Teilgebiet besitzen wir das bekannte Buch von *R. Höber*. Beim näheren Studium wurde aber die Aufmerksamkeit des Berichterstatters immer mehr gesteigert mit dem *Schlusresultat*, daß der Berichterstatter im vorliegenden Werk eine ganz vortreffliche Arbeit anerkennen muß.

Im besonderen möchte der Berichterstatter den Abschnitten des Buches, die von *A. Fodor* geschrieben sind aufrichtige Anerkennung zollen. Hier schreibt ein Fachgenosse, der ganz unzweifelhaft das seltene Talent zum Lehrbuchschreiben hat. Der Berichterstatter hat z. B. noch keine so klare und weitblickende Darstellung der allgemeinen Lehre von den dispersen Systemen gelesen wie im vorliegenden Buche und er bringt es mit Vergnügen zur Kenntnis, daß er selbst eine ganze Menge Neues dabei gelernt hat. Es ist dem Unterzeichneten ferner vielfach geklagt worden (und er hat diesen Beschwerden zum Teil Recht geben müssen), daß die Arbeiten *P. P. von Weimarn's* so schwer verständlich geschrieben seien. Im vorliegenden Buche findet er eine sehr klare und ausführliche Wiedergabe der wichtigeren Gedanken dieser Untersuchungen. Gewiß ist der Berichterstatter auch in einer ganzen Anzahl von Punkten anderer Meinung als der Verfasser; z. B. ist die Zuordnung mancher

Gedanken und Resultate zu bestimmten Autorennamen in einigen Fällen historisch nicht haltbar. Aber diese und ähnliche Kleinigkeiten ändern nichts an dem Gesamturteil, daß das vorliegende Buch Kapitel von ungewöhnlich klarer und sauberer Denkarbeit enthält.

Um den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ noch mehr Appetit auf die Lektüre des Buches zu machen, seien die Hauptüberschriften angeführt:

Die Methoden der Biologie — Einführung in die mathematischen Grundbegriffe (Funktionenlehre und analytische Geometrie, Differentialrechnung, Integralrechnung) — Zustand der Materie (Der gasförmige Zustand, der flüssige Zustand, die Kristallstruktur, der feste Zustand, der disperse Zustand, die verdünnten Lösungen, die Erscheinungen an Grenzflächen, die kolloiden Systeme) — Atemtheorie und Strukturlehre (chemische Elemente und Atome, die Strukturlehre, die Eigenschaften der Stoffe in ihrer Abhängigkeit vom Bau des Moleküls) — Die Kinetik der chemischen Reaktionen (Reaktionen im homogenen System, Reaktionen im heterogenen System, die Fermentvorgänge) — Die Lehre von der Energie (der erste Wärmesatz, der zweite Wärmesatz, Anwendungen der Thermodynamik, Elektrochemie, die Photochemie). Wo. O.

Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- H. Lüers und A. Baumann: Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren.
- und Wo. Ostwald: Zur Kolloidchemie des Brotes, V.
- K. Endell: Ueber schlauchförmige „rhythmische“ Rosterschlingen in einem Meteoriten vom Cañon Diablo.
- W. Windisch und W. Dietrich: Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologer der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator.
- G. Börjeson: „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide.
- G. Weißenberger: Ueber das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen.
- Wa. Ostwald: Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz.
- A. Bethe: Ladung und Umladung organischer Farbstoffe.
- R. Haller: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, III.
- Wo. Ostwald und P. Wolski: Beitrag zur Kolloidchemie des Gipses, I.
- F. Sekera: Perioische Niederschlagsbildung u. Elektrolytfällung.
- G. Weißenberger: Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide.
- W. R. Hess: Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme.
- E. Abderhalden und A. Fodor: Studien über die Adsorption von Aminosäuren usw.
- A. Fodor: Studien über den Kolloidzustand der Proteine des Hefeauszugs, I.
- A. Steigmann: Ueber einen neuen Ueberführungsapparat.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. van Rossem: Untersuchungen des Niederländischen Staatl. Kautschukprüfungs-Amtes, Teil V, VI, VII.
- M. Samec und H. Haerdtl: Studien über Pflanzenkolloide IX.
- H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke
- A. Haller und A. Novack: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.
- J. Spek: Der Einfluß der Salze auf die Plasmakolloide.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.—

Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator.

Von Wilhelm Windisch und Walther Dietrich (Berlin).

(Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin.

Institut für Gärungsgewerbe.)

(Eingegangen am 16. Januar 1920.)

J. Traube und R. Somogyi¹⁾ haben zuerst auf eine Methode hingewiesen, die auf ganz neuartiger Grundlage gestattet, die Azidität und Alkalität einer Lösung zu ermitteln, und zwar mit Hilfe oberflächenaktiver Säuren und Basen als Titrationsindikatoren. In der angegebenen Arbeit schreiben die Verfasser: „Wenn man zu der kapillarinaktiven Lösung des Salzes einer kapillaraktiven schwachen Base (wie Chininchlorhydrat) eine stärkere kapillarinaktive Base setzt, so wird die schwächere Base als solche in Freiheit gesetzt, und es tritt eine Oberflächenspannungsverminderung ein, die man mit Hilfe des Stalagmometers oder Viskostagmometers messen kann.“

Außer dieser Methode der Alkalitätsbestimmung ist in analoger Weise eine Methode der Aziditätsbestimmung möglich; denn wenn man zu dem kapillarinaktiven Salze einer kapillaraktiven schwachen Säure eine stärkere kapillarinaktive Säure setzt, so wird die schwache kapillaraktive Säure in Freiheit gesetzt und man erhält eine Oberflächenspannungsverminderung, die die vorhandene Menge der stärkeren Säure zu bestimmen ermöglicht.“

Als inaktives Salz einer kapillaraktiven Säure verwendeten die oben zitierten Forscher bei Aziditätsbestimmungen in der Hauptsache das

Natriumisovalerianat und als Salz einer Base bei Alkalitätsbestimmungen das Chininchlorhydrat.

Wir sind nun dazu übergegangen, die mit den beiden angeführten Indikatoren noch ziemlich unempfindlichen Methoden weiter auszubauen und haben sowohl für Aziditäts- als auch Alkalitätsbestimmungen außerordentlich empfindliche Indikatoren gefunden. Ueber die Versuche ist ausführlich an anderer Stelle²⁾ berichtet worden, und es soll hier nur kurz zum Verständnis des Folgenden darauf eingegangen werden.

Nach der Traube'schen Regel ist bekanntlich in der homologen Reihe der Fettsäuren und Alkohole das um ein Kohlenstoffatom reichere Glied der Reihe stets dreimal so kapillaraktiv als das vorhergehende. Diese Regel bot somit die Handhabe zur Auffindung von Indikatorsäuren, deren inaktive Salze, als Indikatoren verwandt, auf die geringste Spur einer sauren Reaktion einen Oberflächenspannungsausschlag nach obigen Vorgängen zeitigen mußten; und zwar erwiesen sich als besonders geeignet die Alkalisalze der Nonylsäure, Kaprinsäure und Undezylsäure. Die genaue Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration, von der ab für das betreffende Indikatorsalz die Lösung nach der einen Seite sauer reagiert, — analog einem

¹⁾ J. Traube und R. Somogyi, Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biol. 1.

²⁾ W. Windisch und W. Dietrich, Biochem. Zeitschr. 97, 100, 101 usw.

Farbenindikator — von der ab also die erste Spur der oberflächenaktiven Säure in Freiheit gesetzt wird, ist von uns durch direkte Messung noch nicht erfolgt; sie liegt aber für die von uns verwendeten Salze der Fettsäuren sicher nicht weit vom wahren Neutralpunkt $p_H = 7,07$ entfernt, da Gemische von primärem und sekundärem Alkaliphosphat, die nach den bekannten Tabellen etwa einem Wasserstoffexponenten $p_H = 6,8$ entsprachen, eben einen Ausschlag der Oberflächenspannung ergaben.

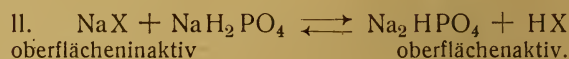
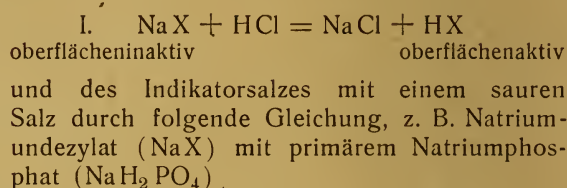
Die Ermittlung der Summe der aktuellen und potentiellen Wasserstoffionen in einer Lösung, also die Ermittlung der sog. Titrationsazidität, würde sich nach dieser Methode in der Weise ergeben, daß man zu etwa 50 ccm der sauren Lösung, von der wir annehmen wollen, daß sie in dem bekannten Traube'schen Viskostagonometer den Wasserwert z. B. 115,0 Teilstriche zeigt, also selbst nicht kapillaraktiv ist, einige ccm der konzentrierten oberflächeninaktiven Indikatorsalzlösung zugibt und dann eine Oberflächenspannungsmessung vornimmt. Durch die Azidität der Lösung ist kapillaraktive Säure in Freiheit gesetzt worden, und infolgedessen zeigt die Ablesung am Viskostagonometer jetzt einen kleineren Wert — kleinere Tropfengröße — an. Man setzt jetzt allmählich solange $n/10$ Lauge der Lösung zu und mißt immer wieder die Oberflächenspannung bis nach einem allmählichen Ansteigen des Oberflächenspannungswertes allmählich wieder der Wasserwert erreicht ist, was beweist, daß die Azidität der Lösung soweit zurückgedrängt ist, daß sie nicht mehr ausreicht, kapillaraktive Säure in Freiheit zu setzen. Da dieser Punkt, wie schon angegeben, dicht beim wahren Neutralpunkt liegt, so würde diese Titrationsazidität einer Titrationsazidität unter Verwendung der Farbindikatoren Lakmus oder Neutralrot entsprechen. In ganz analoger Weise kann man mit dem Salz einer stark oberflächenaktiven Base, z. B. Eukupinbichlorhydrat, die Alkalität einer Lösung bestimmen.

Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, daß man unabhängig ist von der Farbe der Lösung und mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen arbeiten kann, ein Nachteil ergibt sich daraus, daß die Lösung selbst nicht zu scharf kapillaraktiv sein darf, was gerade bei vielen physiologischen Flüssigkeiten der Fall ist, da sonst die Methode zu unscharf wird. Durch Ultrafiltration läßt sich diese Schwierigkeit verhältnismäßig leicht überwinden, da dadurch

die kapillaraktiven Kolloide physiologischer Flüssigkeiten entfernt werden.

Auf Grund der Tatsache, daß auf starke und mittelstarke Säuren das oberflächeninaktive Salz der oberflächenaktiven Säuren stärker reagierte, nach unseren Anschauungen also mehr Säure frei gemacht wurde, als durch saure Salze, wie z. B. primäres Phosphat, ließ sich eine Stufentitration von freier Säure neben primärem Phosphat durchführen.

Nach den angegebenen Anschauungen würde die Reaktion der Umsetzung des Indikatorsalzes mit einer starken anorganischen Säure sich durch folgende einfache Gleichung darstellen lassen, z. B. Natriumundezylat (NaX) mit Salzsäure (HCl)



Diese Gleichungen würden aussagen, daß bei äquivalenten Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen bei Gleichung I die Reaktion sich praktisch quantitativ im Sinne der Gleichung abspielt, während bei II sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt, die zweite Gleichung also eine sog. umkehrbare Reaktion darstellt; vorausgesetzt wird bei diesen Titrationen, ob mit Recht oder Unrecht werden wir im Folgenden sehen, daß eine gleiche Gesamtmenge in Freiheit gesetzter Säure auch stets dieselbe Erniedrigung der Oberflächenspannung der Lösung bedingt.

Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß bei Zusatz äquivalenter Mengen $n/10$ Salzsäure und $n/10$ primären Phosphats die Oberflächenspannungsausschläge im ersten Falle größer ausfielen, als im zweiten, auf welcher Grundlage die oben erwähnten Stufentitrationen aufgebaut wurden. Um mit der Größe der Ausschläge und damit auch der Empfindlichkeit der Methoden bekannt zu machen, seien im Folgenden die beiden Tabellen der Einwirkung von $n/10$ Salzsäure und $n/10$ primärem Kaliumphosphat auf Natriumundezylat aus früheren Arbeiten wiederholt.

Einwirkung von $n/10$ Salzsäure auf Natriumundezylat.

Die Natriumundezylatlösung wurde empirisch in der Weise hergestellt, daß zu einer in warmem

Wasser suspendierten Undezylsäuremenge solange n/10 Natronlauge zugesetzt wurde, bis die ursprünglich oberflächenaktive Lösung bzw. eine Verdünnung derselben in den Konzentrationsverhältnissen, wie sie später bei den praktischen Titrationen herrschten, den Wasserwert erreicht hatte.

5 ccm Na-Undezylat + 50 ccm Wasser.

n/10 Salzsäure in ccm	Oberflächenspannung
0,00	113,3
0,33	91,2
0,66	60,3
0,10	51,0

(der Wasserwert des Viskostagonometers betrug bei 18 – 20° 114,5).

Einwirkung von n/10 primärem Kaliumphosphat auf Natriumundezylat.

n/10 prim. Phosphat in ccm	Oberflächenspannung
0,0	113,3
0,2	100,0
0,4	95,7
1,0	85,7
2,0	74,6
3,0	61,2

Im Laufe der zahlreichen Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen, die wir ausführten, tauchten uns Zweifel auf, ob die Methode dieser Titrationmethoden bei den drei Homologen Nonylsäure, Kaprinsäure und Undezylsäure, die wegen ihrer Empfindlichkeit bei genauen Aziditätsbestimmungen nur in Betracht kommen, in der Tat auf dem einfachen Prinzip des in Freiheitsetzens der betreffenden oberflächenaktiven Säuren und Basen aus ihren Salzen beruhte.

Hatte dieses Prinzip allein Gültigkeit, so mußte bei äquivalenten Mengenverhältnissen je nach der Stärke der zugesetzten kapillar-inaktiven Säuren zu dem Indikatorsalz eine verschiedene Verteilung der beiden Säuren, der kapillaraktiven und kapillarinaktiven, auf die vorhandene Base stattfinden, die sich darin äußern mußte, daß die Menge der in Freiheit gesetzten Säure stets verschieden sein und damit auch die Oberflächenspannungsausschläge differieren mußten. Es hätte sich dann auf Grund dieser Ausschläge, da man feststellen kann, welche quantitative Menge der in Freiheit

gesetzten kapillaraktiven Säure die betreffende Kapillardepresion herbeiführt, quantitativ die Verteilung zweier Säuren auf eine Base feststellen lassen. Man hätte demnach zu ähnlichen Aziditätszahlen und Affinitätstabellen kommen müssen, wie Thomsen³⁾ auf Grund thermo-chemischer und Wi. Ostwald⁴⁾ auf Grund volum-chemischer und refraktometrischer Versuche.

Wir haben im Folgenden Salzsäure, Salpetersäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, also fast alle Säuren der Ostwald'schen Reihe, auf Natriumnonylat und Natriumkaprinat einwirken lassen.

Einwirkung auf Natriumnonylat.

Die Natriumnonylatlösung wurde in der Weise hergestellt, daß eine Nonylsäurelösung solange mit n/10 Natronlauge neutralisiert wurde, bis der Wasserwert erreicht war. Die Verdünnung wurde so gewählt, daß sich in 50 ccm der Flüssigkeit, nach Erreichung des Wasserwertes, eine Menge an Natriumnonylat befand, die 0,1 ccm n/10 Lauge entspricht.

50 ccm Na-Nonylatlösung.

n/100 Säure ccm	Salz-säure	Salpeter-säure	Dichlor-essigsäure	Monochlor-essigsäure
0,0	114,5	114,5	114,5	114,5
0,5	104,9	103,5	106,5	105,3
1,0	93,9	93,5	94,4	93,7
1,5	89,1	88,0	89,8	89,5

n/100 Säure ccm	Ameisen-säure	Milch-säure	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure
0,0	114,5	114,5	114,5	114,5	114,5
0,5	103,0	106,5	108,2	111,0	110,0
1,0	92,7	95,8	100,5	103,8	103,7
1,5	88,0	91,5	96,9	98,0	98,5

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß die ersten sechs Säuren keine deutlich merklichen Unterschiede der Oberflächenspannungsausschläge zeigen, daß sie trotz der außerordentlichen Verschiedenheit ihrer Dissoziationsgrade doch Kapillardepresionen der gleichen Größenordnung herbeiführen, daß sie also nach den in der Einleitung gegebenen Anschauungen gleichviel Nonylsäure aus dem Nonylat in

³⁾ W. Thomson, Pogg. Ann. 138 (1869).

⁴⁾ Wi. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 16 und 18 (1877).

Freiheit setzen. Die drei Homologen der Fettsäurereihe zeigen dann eine merkliche Abnahme in der Einwirkung auf das Nonylat. Irgend eine Uebereinstimmung mit Ostwald's Reihe ist nicht zu erkennen.

Hinzuweisen ist auf die Tatsache, daß nach Zusatz von 1,0 ccm n/100 Säure = 0,1 ccm n/10 Säure, die, da sie dem in der Lösung befindlichen Natriumnonylat äquivalent ist, schon hinreichen müßte, alle oberflächenaktive Säure in Freiheit zu setzen, trotzdem bei weiterer Säurezugabe bei sämtlichen Säuren, auch den sehr starken, wie Salzsäure und Salpetersäure, ein weiteres Sinken der Oberflächenspannung erfolgt.

Ehe wir eine Erklärung dieser Erscheinung versuchen, soll im Folgenden noch die Tabelle der Einwirkung der angeführten Säuren auf Natriumkaprinat angeführt werden.

Einwirkung auf Natriumkaprinat.

Die Kaprinatlösung wurde in analoger Weise hergestellt wie die Nonylatlösung. Die endgültige Verdünnung wurde nur so gewählt, daß sich in 50 ccm Flüssigkeit eine Menge an Kaprinat befand, die 0,033 ccm n/10 Natronlauge entsprach, in der Voraussetzung, daß nach der Traube'schen Regel zur Herbeiführung der obigen Oberflächenspannungsausschläge des Nonylats bei dem Kaprinat nur noch $\frac{1}{3}$ der Säuremenge in Freiheit gesetzt zu werden brauchte.

50 ccm Na-Kaprinat.

n/300 Säure ccm	Salz- säure	Salpeter- säure	Dichlor- essigsäure	Monochlor- essigsäure
0,0	114,5	114,5	114,5	114,5
1,0	111,5	110,5	108,3	109,0
2,0	96,7	96,0	96,5	95,5
3,0	92,8	93,0	93,5	92,5

n/300 Säure ccm	Ameisen- säure	Milch- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure
0,0	114,5	114,5	114,5	114,5	114,5
1,0	110,0	109,3	110,0	111,7	110,8
2,0	97,7	98,0	102,5	103,8	102,5
3,0	94,5	94,3	99,5	100,0	99,5

Auch diese Tabelle zeigt, daß die ersten sechs Säuren in der Wirkung auf das Kaprinat annähernd gleich sind, während die letzten drei schwächer werden. Es wiederholen sich die Verhältnisse wie beim Nonylat.

Ganz abweichend gegen die Nonylatversuche ist das Verhalten bei äquivalenten Mengen,

wobei wir wieder auf die in 50 ccm befindliche Basenmenge, die 0,033 ccm n/10 Lauge entspricht, beziehen. 1,0 ccm n/300 Säure = 0,033 ccm n/10 Säure wären demnach die äquivalente Menge, und man müßte nach Traube's Regel hier denselben Ausschlag erwarten, wie bei Zugabe von 1,0 ccm n/100 Säure zu Nonylatlösung, also 93,0 — 95,0; statt dessen ergibt sich 109,0 — 111,0. Unter dem Äquivalent liegende Säuremengen ergaben überhaupt keinen merklichen Ausschlag bei der Zugabe zum Kaprinat, deutlich dagegen beim Nonylat nach der betreffenden Tabelle. Erst Säurezugaben über dem Äquivalent zeitigten dann deutliche Erniedrigung der Oberflächenspannung der Kaprinatlösung. Bei dem Kaprinat erfolgt bei äquivalenten Mengen selbst bei Zusatz einer so starken Säure wie Salpetersäure kein Ausschlag der Oberflächenspannung oder ein ganz minimaler, obgleich man annehmen kann, daß die Salpetersäure die Kaprinsäure quantitativ aus ihrem Salz in Freiheit setzt und somit alles in der Lösung überhaupt vorhandene Na als NaNO_3 vorhanden ist, womit auch gesagt ist, daß sämtliche in der Lösung überhaupt vorhandene Kaprinsäure in der Tat als freie Säure vorliegt. Zieht man die Schlußfolgerung, so würde das heißen, die freie Kaprinsäure kann auch oberflächeninaktiv sein. Erst ein Zusatz von Säure zu schon freier, aber noch oberflächeninaktiver Kaprinsäure macht diese oberflächenaktiv.

Warum zeigt dann aber die Nonylatlösung, die in ganz derselben Weise hergestellt worden ist, diese Erscheinung nicht? Zu diesem Zwecke müssen wir erst klar zu stellen versuchen, ob in der Tat unsere Natriumnonylat- und Natriumkaprinatlösung nach ihrer Herstellungsweise die Sicherheit gibt, daß in der Lösung wirklich nur Natriumnonylat und Natriumkaprinat und weder freie Fettsäure, noch freie Natronlauge vorhanden ist. Wie wir schon angegeben haben, wurden die Lösungen so hergestellt, daß zu Nonylsäure- und Kaprinsäurelösungen, die eine bestimmte Oberflächenspannung zeigten, unter dauerndem Messen der Oberflächenspannung solange n/10 Lauge zugesetzt wurde, bis die Oberflächenspannung den Wasserwert erreicht hatte, und somit unter der Voraussetzung, daß freie Säure stets kapillaraktiv sein muß, in der Tat nur die Salze der Fettsäuren ohne einen Ueberschuß an Lauge vorliegen konnten. Die Sachlage verändert sich sofort, wenn die gemachte Voraussetzung der unter allen Umständen

oberflächenaktiven freien Fettsäuren fortfällt. Wenn man von der Annahme ausgeht, daß eventuell unter gewissen Bedingungen, die wir augenblicklich noch nicht kennen, auch oberflächeninaktive freie Fettsäuren bestehen können, so könnte in diesem Falle, der Nonylat- und Kaprinatlösungen, trotz Erreichung des Wasserwertes neben dem Salz auch noch oberflächeninaktive freie Säure vorliegen. Da keine Sicherheit besteht, daß bei beiden Lösungen äquivalente Mengen freier oberflächeninaktiver Säuren vorliegen, so kann das verschiedene Verhalten der beiden Salzlösungen gegenüber äquivalenten Säuremengen auf die neben den Salzen gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Mengen freier, zunächst oberflächeninaktiver Fettsäuren zurückzuführen sein, die durch Säurezusatz aktiviert werden, und die, wenn man im Falle des Nonylats von vornherein mehr freie oberflächeninaktive Fettsäure in der Salzlösung annimmt, als im Falle des Kaprinats, in der Tat schon bei Zusatz geringerer Säuremengen zu einem Ausschlagen führen muß.

Diese ganzen Ausführungen scheinen zunächst reichlich theoretisch zu sein, da ja noch in keiner Weise der Nachweis der Existenzmöglichkeit freier oberflächeninaktiver Fettsäuren gegeben worden ist; das soll im Folgenden geschehen.

Bekanntlich ist Undezylsäure bei Zimmertemperatur fest. Ihr Schmelzpunkt liegt um 30° herum. Es wurde nun eine Undezylsäurelösung in der Weise hergestellt, daß einige Kriställchen auf kaltes, abgekochtes destilliertes Wasser geworfen wurden, und das Wasser dann gerade bis zum Schmelzen der Kriställchen erhitzt wurde. Nach kräftigem Umschütteln wurde dann wieder abgekühlt, einige Kriställchen fester Undezylsäure zugegeben, um ungelöst gebliebene Undezylsäure zum Kristallisieren zu veranlassen, und dann von den ausgeschiedenen feinen Kriställchen abfiltriert. Sofort nach der Filtration hatte die Lösung die Oberflächenspannung 99,0. Nach dreistündigem Stehen zeigt sie den Wert 112,5, also annähernd den Wasserwert. Auf Zusatz von 0,1 ccm n/10 Salzsäure zu dieser oberflächeninaktiven Undezylsäurelösung sank die Spannung sofort auf 87,0 herunter.

Es handelt sich hier also um eine reine Undezylsäurelösung, die Oberflächeninaktivität zeigt, wie ihr Natriumsalz, die Oberflächenspannungsausschläge zeigt, also oberflächenaktiv wird, auf Säurezusatz, wie das Salz.

Wir haben diese Verhältnisse nun zunächst an der Undezylsäure näher verfolgt. Es wurde eine Undezylsäurelösung wie oben hergestellt, nur daß die Lösungstemperatur bedeutend höher gewählt wurde, etwa um 70° herum.

Sofort nach der Filtration zeigte diese Lösung die Oberflächenspannung 95,0.

Es wurde bei dieser Lösung zunächst die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit beobachtet.

Stunden	Oberflächenspannung
0	95,0
1	95,0
2	94,0
3	83,0
22	113,0
46	114,5
94	115,0

Trübung

Auch diese Säurelösung erreicht also den Wasserwert, allerdings erst nach 22 Stunden, während das oben schon nach 3 Stunden der Fall war.

Eigenartig ist das Schwanken des Wertes in den ersten Stunden, der Abfall von 95,0 auf 83,5, eine Erscheinung, die wir auch später beobachten werden.

In den folgenden Versuchsreihen wurde nun die Empfindlichkeit auf Oberflächenaktivität der frischen Undezylsäurelösung und der tagelang abgestandenen Lösung, die bereits den Wasserwert erreicht hatte, gegenüber der Salzsäure geprüft und die Alterserscheinungen der salzsäuren Lösungen beobachtet.

1. 50 ccm frisch hergestellte Undezylsäurelösung (95,0).

n/900 Salzsäure ccm	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0
Nach Zusatz	93,5	81,5	69,0	62,5	62,5
Nach 22 Std.	113,0	100,0	72,0	73,5	74,0
Nach 46 Std.	—	114,0 ¹⁾	112,5 ¹⁾	92,5 ¹⁾	82,5
Nach 94 Std.	—	114,0 ²⁾	113,0 ²⁾	102,0 ²⁾	89,0
Nach 118 Std.	—	—	—	108,5 ²⁾	95,5 ¹⁾
Nach 142 Std.	—	—	—	113,0 ²⁾	103,0 ¹⁾
Nach 166 Std.	—	—	—	—	108,0 ¹⁾
Nach 190 Std.	—	—	—	—	112,0 ¹⁾

¹⁾ schwach trübe. ²⁾ trübe.

Auch die noch selbst oberflächenaktive Undezylsäurelösung zeigt mit steigendem Säurezusatz wachsende Oberflächenaktivität. Interessant ist das allmähliche Verlieren derselben mit der Zeitdauer. Als Endresultat wird stets,

meist mit Trübung verbunden, der Wasserwert erreicht.

Die folgenden Versuche werden zusammenfassend besprochen werden.

II. 50 ccm 1 Tag alte Undezylsäurelösung (113,0).

n/900 Salzsäure ccm	0,0	1,0	2,0	3,0
Nach Zusatz	113,0	86,5	74,5	66,5
Nach 22 Std.	113,0	105,5 ¹⁾	91,5 ¹⁾	73,5 ¹⁾
Nach 72 Std.	—	114,5 ²⁾	107,0 ²⁾	96,0 ²⁾
Nach 94 Std.	—	—	113,5 ²⁾	108,5 ²⁾
Nach 118 Std.	—	—	—	113,5 ²⁾

III. 50 ccm 2 Tage alte Undezylsäurelösung (113,0).

n/900 Salzsäure ccm	0,0	1,0	2,0	3,0
Nach Zusatz	113,0	97,0	73,5	74,5
Nach 48 Std.	—	113,7 ¹⁾	95,5	90,0
Nach 72 Std.	—	114,5 ¹⁾	109,0 ¹⁾	103,5 ¹⁾
Nach 94 Std.	—	—	113,5 ²⁾	111,5 ²⁾
Nach 118 Std.	—	—	—	112,0 ²⁾

IV. 50 ccm 5 Tage alte Undezylsäurelösung (113,0).

Von dieser Tabelle ab wurden Trübungserscheinungen nicht mehr registriert.

n/900 Salzsäure ccm	0,0	1,0	2,0	3,0
Nach Zusatz	113,0	109,5	88,5	77,0
Nach 22 Std.	113,0	113,5	107,0	92,0
Nach 46 Std.	—	—	110,5	95,5
Nach 70 Std.	—	—	113,5	106,0
Nach 94 Std.	—	—	—	112,5

V. 50 ccm 11 Tage alte Undezylsäurelösung (113,0).

n/900 Salzsäure ccm	0,0	1,0	2,0	3,0
Nach Zusatz	113,0	110,5	97,5	86,0
Nach 22 Std.	113,0	114,0	109,0	89,0
Nach 46 Std.	—	—	110,0	112,5
Nach 70 Std.	—	—	114,0	113,5

Fassen wir die Resultate zusammen, so sieht man, daß die Ausschläge der Oberflächenspannung mit zunehmendem Alter der Undezylsäurelösung bei Zusatz gleicher Mengen von n/900 Salzsäure immer geringer werden. Die Empfindlichkeit der Lösung gegen Säuren nimmt also immer mehr ab. Sämtliche mit Säure versetzten Lösungen erreichten allmählich den Wasserwert, und zwar meist unter Trübungserscheinungen. Dies trat um so schneller ein, je älter die Undezylsäurelösung war.

Um den Einwand zu entkräften, daß eventuell Spuren von Alkali aus den Glasgefäßen, in

denen die Lösungen aufbewahrt wurden, eine Neutralisation der geringen Mengen von Säure, um die es sich bei der außerordentlichen Oberflächenaktivität der Undezylsäure handelt, bei längerer Aufbewahrungszeit herbeiführen, und der Wasserwert durch einfache Salzbildung erreicht wird, wurden analoge Parallelversuche in Platinschalen, ausgedämpften Jenaer Bechergläsern und gewöhnlichen Bechergläsern durchgeführt. Alle zeigten das gleiche Ergebnis: Erreichung des Wasserwertes.

Im allgemeinen zeigte sich, daß die Lösungen, die schon mit Salzsäure versetzt waren und allmählich oberflächeninaktiv geworden waren, auf erneuten Zusatz von Salzsäure Oberflächenaktivität erhielten. Allerdings waren dazu dann größere Mengen erforderlich, etwa 0,1 ccm n/10 Säure = 9,0 ccm n/900 Säure.

Z. B. wurden zu Versuch II mit 2,0 ccm n/900 Salzsäure (Oberflächenspannungswert: 113,5) noch 2,0 ccm n/900 Salzsäure hinzugefügt. Die Oberflächenspannung blieb 113,5. Auf Zusatz von 0,1 ccm n/10 Säure sank sie auf 95,5.

Versuch I mit 1,0 ccm n/900 Salzsäure reagierte nach Erreichung des Wasserwertes auf erneuten Zusatz von Salzsäure stärker als Versuch II, indem 1,0 ccm n/900 Säure den Ausschlag 107,0 und 0,1 ccm n/10 Säure den Ausschlag 66,5 hervorriefen.

Es ist zu bemerken, daß Lösung II wieder älter ist als Lösung I und demnach scheinbar auch unempfindlicher.

Von Wichtigkeit ist die Feststellung, daß es nicht möglich ist, eine oberflächeninaktiv gewordene Undezylsäurelösung durch Erhitzen wieder oberflächenaktiv zu machen. Auch die schwache Trübung, die beim Altern sich einstellt, verschwindet nicht. Es ist also derselbe Vorgang, den wir beim ursprünglichen Herstellen der Lösung angewendet haben, nämlich die Auflösung von Undezylsäure durch Schmelzen der Kristalle in dem warmen Lösungsmittel, nicht wiederholbar.

Die bisherigen Versuche zeigen, daß man bei Titrationen mit Natriumundezylat als Indikator statt des Salzes auch die freie inaktive Säure als Indikator verwenden kann. Es hätte das den Vorteil, daß man absolut sicher wäre, die reine Säure als Indikator vor sich zu haben, und nicht wie bei obigem Indikatorsalze eventuell Salz und Säure miteinander gemischt. Als weiterer Vorteil würde sich ergeben, daß die eventuelle Bildung von alkalischen Körpern, wie das z. B. bei der Einwirkung von primärem

Kaliumphosphat auf Natriumundezylat infolge Bildung sekundären Phosphats eintreten muß, vermieden wurde. Andererseits wäre von Nachteil das Altern der freien Fettsäurelösung, so daß man an aufeinanderfolgenden Tagen bei vergleichenden Versuchen keine übereinstimmenden Werte, wie das durch obige Versuchsreihen gezeigt wird, erhalten würde, ein Nachteil, der bei Verwendung von Indikatorsalzen fortfällt, da hier ja die Säure erst, sicher wenigstens in der Hauptmenge, in Freiheit gesetzt wird. Es handelt sich damit sozusagen um eine frisch hergestellte Lösung, die dann durch weiteren Säurezusatz aktiviert wird. Der Fehler, der sich bei der Titration durch den Verbrauch an Säure zum in Freiheitsetzen der Fettsäure aus dem Salz ergibt, ist wegen der Spuren von Undezylsäure, die wegen deren außerordentlichen Säureempfindlichkeit in Freiheit gesetzt werden müssen, zu vernachlässigen.

Es würde sich also ergeben, daß man als Indikatoren bei Titrationen mit Undezylsäure das Salz der Fettsäure und nicht die oberflächeninaktiv gewordene freie Fettsäure selbst verwendet, außer in ganz gewissen Spezialfällen, die von Fall zu Fall zu entscheiden sind.

Es wäre vielleicht zu empfehlen, die Indikatorsalzlösung nicht in der von uns ursprünglich angegebenen Weise durch Neutralisation der freien Fettsäure bis zur Erreichung des Wasserwertes herzustellen, da das ja nach unseren Ueberlegungen die Anwesenheit freier oberflächeninaktiver Fettsäure nicht ausschließt, sondern mit Phenolphthalein als Indikator eine bestimmte Säuremenge bis zum Umschlag nach rot zu neutralisieren und dann die ganze Lösung mit der festgestellten Laugenmenge zu versetzen. Dies Verfahren würde Sicherheit geben, daß die Indikatorsalzlösungen gleichmäßig ausfallen würden.

Es ist also durch Versuche der Beweis erbracht worden, daß das einfache Freimachen der Fettsäure aus ihrem Salz, nicht allein das Grundprinzip der Oberflächenaktivität der Fettsäure, wenigstens nicht der Undezylsäure, ist. Wir müssen jetzt dazu übergehen, klarzustellen, worauf der Uebergang oberflächeninaktiver Fettsäure in oberflächenaktive und umgekehrt beruht.

Die Erscheinung des Alterns weist darauf hin, daß es sich um Zustandsänderungen handeln muß, die dem Altern der Kolloide analog sind, also um Veränderungen des Dispersitätsgrades.

Wir haben zunächst den Versuch gemacht, ob es möglich sei, bei Zusatz von Salzsäure bei den Versuchen wie oben mit dem Ultramikroskop, und zwar in Form des Spaltultramikroskops nach Zsigmondy, eine Vermehrung oder Verminderung von Submikronen festzustellen. Es war natürlich zweifelhaft, selbst wenn durch Säurezusatz Veränderungen des Dispersitätsgrades eintraten, die, falls die inaktive Säure nur molekulardisperse Teilchen enthielt, zu einer Vergrößerung des Dispersitätsgrades bis zu den Größenordnungen kolloider Systeme führten, ob Submikronen auftauchen würden, da ein großer Unterschied der Brechungsindizes von Undezylsäure und Wasser kaum zu erwarten ist.

Eine oberflächeninaktive Undezylsäurelösung zeigte unter dem Ultramikroskop etwas mehr Submikronen als das Leitfähigkeitswasser, mit dem sie hergestellt worden war. Es lag das wahrscheinlich an geringen Verunreinigungen des Präparates, denn die Zahl der aufleuchtenden Teilchen stand in gar keinem Verhältnis zu der gelösten Undezylsäuremenge. Die disperse Phase bestand also aus Amikronen.

Zu je 50 ccm dieser Undezylsäurelösung wurden 0,5 ccm, 1,0 ccm und 1,5 ccm n/450 Salzsäure hinzugefügt, wodurch die Oberflächenspannung vom Wasserwert (114,5) auf 106,0, 94,0 und 84,0 sank. Eine deutliche Vermehrung der Submikronen war erst bei einem Zusatz von 1,5 ccm Säure zu bemerken. Intensiv wurde das Aufleuchten der Teilchen bei einem Zusatz von 0,1 ccm n/10 Säure = 4,5 ccm n/450 Säure, wodurch die Oberflächenspannung auf 75,0 sank. Interessant war zu beobachten, wie die Submikronen der Undezylsäure auf Säurezusatz, wenn die Quarzglasküvette frisch mit Wasser ausgespült war, die Oberflächen also rein von Undezylsäure waren, das Gesichtsfeld, das durch den Tyndallkegel beleuchtet wurde, verließen, so daß die Flüssigkeit optisch leerer und leerer wurde. Diese Erscheinung ist durch das Gibbs'sche Theorem zu erklären, nach dem die oberflächenaktiven Stoffe nach den Grenzflächen, hier den Küvettenwandungen, wandern. Der Tyndallkegel beleuchtete eine Flüssigkeitsschicht, die ungefähr im Zentrum der Küvette lag.

Diese Versuche beweisen, daß durch Säurezusatz eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades eintritt und zugleich damit ein Sinken der Oberflächenspannung verbunden ist. Das Eintreten einer Trübung bei Salzsäurezusatz nach längerem Stehen weist

darauf hin, daß die Vergrößerung fortschreitet, wobei bekanntlich die Körper auch unlöslicher werden; denn ursprünglich befand sich ja sämtliche Undezylsäure in einem Dispersitätsgrad, der nicht ultramikroskopisch auflösbar war, in Lösung.

Die Tatsache, daß die Zunahme der Teilchengröße der dispersen Phase, die endlich als Trübung dem bloßen Auge sichtbar wird, zu gleicher Zeit mit dem Ansteigen der Oberflächenspannung zum Wasserwert nach früheren Tabellenangaben verknüpft ist, weist darauf hin, daß die Oberflächenspannungswerte der oberflächenaktiven Undezylsäure im kolloiden Gebiet ein Maximum erreichen, wie das mit vielen physikalischen Eigenschaften bekanntlich der Fall ist, da nach unseren ultramikroskopischen Untersuchungen molekulardisperse Undezylsäure ebenfalls oberflächeninaktiv ist wie die grobdisperse.

Die Dispersitätsverhältnisse der inaktiven und aktiven Undezylsäure haben wir noch durch Ultrafiltration näher untersucht.

Zu diesen Versuchen verwendeten wir eine etwa zwei Wochen alte Undezylsäurelösung, die den Wasserwert 114,0 zeigte. Diese Undezylsäurelösung ergab auf Zusatz von 0,1 ccm n/10 Salzsäure einen Oberflächenspannungsausschlag von 72,0.

Die oberflächeninaktive Undezylsäurelösung wurde durch ein 7,5 prozentiges Eisessigkolloidumfilter nach Bechhold ultrafiltriert; sie zeigte weiter den Wasserwert 114,0. Zu dieser ultrafiltrierten Lösung wurden jetzt auch wieder 0,1 ccm n/10 Salzsäure gegeben. Die Oberflächenspannung betrug nach dem Zusatz 76,0. Diese oberflächenaktive Lösung wurde erneut ultrafiltriert; die Oberflächenspannung betrug nach dieser Filtration 113,5, und ein erneuter Zusatz von Salzsäure führte keine Kapillardepression mehr herbei.

Die Versuche beweisen, daß der Dispersitätsgrad der oberflächeninaktiven Undezylsäure so groß ist, daß die Teilchen durch das engste Ultrafilter nicht mehr zurückgehalten werden; denn vor und nach der Ultrafiltration reagiert die Undezylsäurelösung in gleicher Weise auf Salzsäurezusatz oberflächenaktiv. Ultrafiltrierbar ist aber die Lösung, sobald sie durch Säurezusatz oberflächenaktiv geworden ist. Es ist hier natürlich nicht ausgeschlossen, daß es sich um eine rein mechanische Adsorption infolge der Oberflächenaktivität am Ultrafilter

handelt, die natürlich auch ohne Vergrößerung der Teilchen stattfinden würde.

Als Zusammenfassung der ultramikroskopischen Versuche und Ultrafiltrationsversuche kann man wohl sagen, daß die molekulardisperse Phase der Undezylsäure oberflächeninaktiv ist, daß sie im kolloiden Gebiet an irgend einer Stelle ein Maximum der Oberflächenaktivität erreicht, um im Gebiet der groben Suspensionen wieder inaktiv zu werden. Auf eine Feststellung sei noch hingewiesen: Es läßt sich, wenn man zu der oberflächeninaktiven Undezylsäurelösung Salzsäure hinzugibt und damit die oberflächeninaktive Form in die oberflächenaktive überführt, eine deutliche Steigerung des Geruches feststellen.

Analoge Versuche, wie mit der Undezylsäure, wurden nun mit der bei Zimmertemperatur flüssigen Nonylsäure angestellt.

Es wurde wieder eine Nonylsäurelösung in der Weise hergestellt, daß etwas Nonylsäure kräftig mit destilliertem Wasser geschüttelt wurde. Diese Lösung zeigte die Oberflächenspannung 75,0.

Auch sie wurde wieder analog der Undezylsäurelösung, um Alterserscheinungen feststellen zu können, tagelang in einer Platinschale stehen gelassen. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Tage	Oberflächenspannung
0	75,0
1	78,5
2	78,5
3	78,5
4	78,0
5	77,5
7	78,0

Trübung

Der Versuch zeigt, daß sich die Oberflächenspannung während der ganzen Zeit nicht merklich geändert hat; eine Erscheinung, die wir auch einmal an einer alternden Undezylsäurelösung trotz eintretender Trübung beobachten konnten. Daß auch in diesem Falle Veränderungen, und zwar eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades eingetreten ist, zeigt die einsetzende Trübung. Die letztere war allerdings nicht immer bei alternden Nonylsäurelösungen, die auch die Oberflächenaktivität bewahrten, festzustellen. Auf Zusatz von 0,1 ccm n/10 Salzsäure reagierte auch diese oberflächen-

aktive Nonylsäure durch eine geringe weitere Erniedrigung der Oberflächenspannung, und zwar sank der Wert an allen Tagen auf 73,0 bis 74,0.

Im Ultramikroskop war in der oberflächenaktiven Nonylsäurelösung keine Mehr-Anwesenheit von Submikronen gegenüber destilliertem Wasser festzustellen. Es liegt das wahrscheinlich daran, daß die Brechungsverhältnisse ungünstiger liegen als bei der Undezylsäure. Die ultramikroskopischen Untersuchungen gaben also hier überhaupt keinen Aufschluß über Veränderungen des Dispersitätsgrades.

Auch bei der Nonylsäure brachten die Ultrafiltrationsversuche Klarheit.

Eine oberflächenaktive Nonylsäurelösung (Oberflächenspannung 78,0) wurde durch ein 7,5 prozentiges Ultrafilter filtriert. Der Oberflächenspannungswert stieg sofort auf den Wasserwert 113,0. Zu dieser ultrafiltrierten Lösung wurden 0,1 ccm n/10 Salzsäure hinzugefügt. Die Oberflächenspannung betrug jetzt 90,0.

Dieser Versuch zeigt gegenüber den Undezylsäureversuchen etwas Neues. Es muß in der ursprünglich oberflächenaktiven Lösung zu gleicher Zeit oberflächenaktive und oberflächeninaktive Nonylsäure vorgelegen haben. Auf der Aktivierung des letzteren Teils durch Säure beruht sowohl die weitere Erniedrigung der Oberflächenspannung in der schon aktiven Lösung, als auch die erneute Oberflächenspannungsdepression nach erfolgter Ultrafiltration und damit verbundener Erreichung des Wasserwertes. Es zeigt sich wieder wie bei der Undezylsäure, daß die oberflächenaktive Säure durch das Ultrafilter zurückgehalten wird, während die inaktive passiert.

Die durch Säurezusatz erneut aktivierte Nonylsäurelösung (90,0) wurde wiederum durch dasselbe Ultrafilter filtriert. Die Oberflächenspannung stieg auf 95,5 an. Es war also bei weitem nicht der Wasserwert erreicht worden. Auf weiteren Zusatz von 0,1 ccm n/10 Salzsäure sank die Oberflächenspannung auf 87,0 und stieg durch erneute Ultrafiltration durch dasselbe alte Ultrafilter auf 95,0. Nach 24 stündigem Stehen zeigte die Oberflächenspannung immer noch den Wert 95,0. Es wurde jetzt wiederum durch das 24 Stunden gewässerte Ultrafilter filtriert. Die Oberflächenspannung stieg auf 112. Auch diese Lösung reagierte auf den Zusatz von 0,1 ccm n/10 Salzsäure mit einem erneuten Ausschlag auf 98,5.

Diese Versuche zeigen, daß immer nur ein Teil, entsprechend der zugesetzten Säuremenge der inaktiven Nonylsäure, aktiviert wird, und ein anderer Teil inaktiv bleibt, der durch weiteren Säurezusatz, sei es nach erfolgter Ultrafiltration, sei es ohne dies, aktiviert werden kann.

Die eben durch Säurezusatz aktiv gewordene Nonylsäure ist nun nur zum geringsten Teil durch das Ultrafilter zurückhaltbar, so daß man annehmen kann, daß die Teilchengröße gerade an der Grenze zwischen kolloidem und molekulardispersem Gebiet liegt. Auffällig ist, daß nach 24 stündigem Stehen durch Ultrafiltration der Wasserwert erreicht wird, die Teilchengröße also scheinbar zugenommen hat und trotzdem die Oberflächenspannung vor der Ultrafiltration dieselbe war (95,0) wie 24 Stunden vorher. Es lassen sich dafür mehrere Erklärungen angeben, entweder es werden, während Teilchen durch die Zeitdauer vergrößert und damit ultrafiltrierbar werden, aus dem Vorrat der inaktiven Nonylsäure, die hier nach den Versuchen vorhanden ist — bei der Undezylsäure war das, wenn man die Versuche vergleicht, nicht der Fall — durch die anwesende Salzsäure neu aktiviert, oder der Dispersitätsgrad der maximalen Oberflächenspannung ist nicht sofort nach dem Säurezusatz erreicht worden, sondern erst nach einiger Zeit, so daß ein Ausgleich stattgefunden hat zwischen Inaktivierung durch stärkere Teilchenvergrößerung und damit Entfernung von dem optimalen Dispersitätsgrad, und Aktivierung durch Teilchenvergrößerung aus der molekulardispersen Phase und damit Annäherung an den optimalen Dispersitätsgrad.

Daß in der Tat eine Fettsäurelösung durch Altern auch aktiver werden kann, haben wir in einem Falle von Undezylsäurelösung beobachten können. In allen anderen Fällen trat bekanntlich das Umgekehrte ein. Es sei bemerkt, daß diese Lösung mit Leitfähigkeitswasser zu elektrolytischen Messungen hergestellt wurde, während alle anderen Versuche mit gewöhnlichem, abgekochtem destilliertem Wasser angesetzt wurden.

50 ccm 4 Tage alte Undezylsäurelösung (114,5).

n/450 Salzsäure ccm	0,0	0,5	1,0	1,5	4,5
Nach Zusatz	114,5	114,0	104,5	93,0	84,0
Nach 22 Std.	114,0	—	—	91,5	80,5
Nach 72 Std.	114,0	106,0	94,0	84,0	75,0

Durch die angestellten Versuche ist das Prinzip der Titrationen mit hohen Homologen der Fettsäurereihe als Indikator auf eine neue Grundlage gestellt worden.

Zusammenfassung.

1. Bei der Verwendung der Alkalisalze, der Nonylsäure, Kaprinsäure und Undezylsäure als Titrationsindikatoren bei Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator wird die eintretende Oberflächenspannungserniedrigung bei Zusatz des Indikatorsalzes zu einer sauren Lösung nicht durch einfaches Infreisetzen der betreffenden Fettsäure aus dem Salze bedingt, sondern erst ein Ueberschuß an Säure in der Lösung über die zur Bindung der Base

des Salzes nötige Säuremenge bringt in Einwirkung auf die freie Fettsäure den Ausschlag hervor.

2. Es gibt oberflächenaktive und oberflächeninaktive freie Nonylsäure, Kaprinsäure und Undezylsäure.

3. Oberflächenaktive und oberflächeninaktive Fettsäure kann sich zu gleicher Zeit in einer Lösung befinden.

4. Oberflächeninaktive freie Fettsäuren reagieren auf Säurezusatz durch Aktivierung.

5. Oberflächenaktivität und -inaktivität der freien Fettsäuren hängen mit größter Wahrscheinlichkeit mit ihrem Dispersitätsgrad zusammen.

Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren.

Von H. Lüers und A. Baumann. (München). (Eingegangen 15. Januar 1920.)

Einleitung.

Unter den brautechnisch wichtigen chemischen Bestandteilen des Hopfens besitzen die Bitterstoffe weitaus die größte Bedeutung, da sie, abgesehen von ihren desinfizierenden Eigenschaften, der Würze beim Kochen jenen angenehm bitteren und teilweise aromatischen Geschmack verleihen, der das Bier eigentlich erst zu dem macht, was wir heutzutage darunter verstehen. Vom chemischen Standpunkt aus erweisen sich die Bitterstoffe des Hopfens nach den grundlegenden Untersuchungen M. Hayduck's¹⁾ und besonders C. J. Lintner's²⁾ und seiner Mitarbeiter als harzartige Substanzen, die durch ihre Löslichkeit in Petroläther in Weichharze und ein Hartharz (γ -Harz) getrennt werden können. Den Weichharzen, welche von eigentlichem brautechnischem Werte sind, liegen zwei kristallisierbare Verbindungen, die Hopfenbittersäuren, zugrunde, die sich durch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in zwei chemisch verschiedene Körper, nämlich die α -Hopfenbittersäure oder das Humulon, $C_{21}H_{30}O_5$, und die β -Hopfenbittersäure oder das Lupulon, $C_{25}H_{36}O_5$, unterscheiden lassen. Aus den reinen Säuren entstehen infolge von Oxydation unter Verharzung die Weichharze (α - und β -Harz). Was die chemische Konstitution dieser Bitter-

säuren anbelangt, so haben die Arbeiten C. J. Lintner's und in neuester Zeit W. Wöllmer's³⁾, auf die hier verwiesen sei, viel Wertvolles zutage gefördert. Trotzdem ist bis jetzt der chemische Bau der Bitterstoffe noch nicht genügend geklärt. Wie ihr Name sagt, besitzen sie schwach sauren Charakter, der vom Vorhandensein phenolartiger Hydroxylgruppen herrührt.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung der Bitterstoffe für den Brauprozess hat man schon immer ihrer Extraktion durch die Würze und den Veränderungen, welche sie beim Kochen erleiden, größtes Interesse entgegen gebracht. Ist man auch durch zahlreiche Arbeiten, von denen vornehmlich die eingehenden Forschungen D. Wiegmann's⁴⁾ genannt seien, über das Wesen der erwähnten Prozesse ziemlich gut unterrichtet, so liegt doch noch manches Dunkel über dem Hopfenkochprozeß, das einer dringenden Klärung bedarf.

Da es für uns aus einer Reihe von Beobachtungen feststand, daß auch beim Hopfenkochen kolloidchemische Erscheinungen eine Rolle spielen werden, haben wir es unternommen, die Hopfenbittersäuren in kolloidchemischer Richtung näher zu charakterisieren und auch ihre Veränderungen beim Kochen mit Wasser und Würze in der gleichen Richtung zu studieren.

¹⁾ M. Hayduck, Wochenschr. f. Brauerei 1888, 937.

²⁾ C. J. Lintner, Zeitschr. f. das ges. Brauwesen, 1891, 357; 1904, 668; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 18, 252 (1909); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 2023 (1898).

³⁾ W. Wöllmer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 780 (1916).

⁴⁾ D. Wiegmann, Allgem. Brauer- und Hopfenzeitung Jahrg. 1909—1913.

Versuchsmaterial und Methodik.

Als Ausgangsmaterial für unsere Studien diente reine kristallisierte α -Hopfenbittersäure (Humulon), welche nach W. Wöllmer⁵⁾ über das Bleisalz und die Doppelverbindung mit o-Phenylendiamin in chemisch reinem Zustand dargestellt worden war. Anhangsweise wurde auch die β -Hopfenbittersäure (Lupulon) und das γ -Harz in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

Die Hopfenbittersäuren besitzen nun die bemerkenswerte Eigenschaft, die Oberflächenspannung des Wassers in außerordentlichem Maße zu erniedrigen. Diese Eigenschaft forderte uns dazu heraus, mit ihrer Hilfe alle Veränderungen in chemischer und physikalischer Beziehung, welche die Systeme Humulon-Wasser bzw. -Würze erfahren, zu verfolgen. Zur Messung der Oberflächenspannung bedienten wir uns eines Stalagmometers nach J. Traube, das mit reinem Wasser 35,7 Tropfen ergab. Alle Messungen wurden bei 16—18° C ausgeführt. Die Tropfenzahlen rechneten wir durchweg auf Oberflächenspannungswerte, ausgedrückt in Dyn/cm um, wobei wir für reines Wasser den Wert 72,6 benützten und das spezifische Gewicht, sofern es sich von 1 nicht merklich unterschied, was bei der Mehrzahl unserer Versuche der Fall war, unberücksichtigt ließen.

Kolloider Dispersitätsgrad des Systems Humulon-Wasser.

Gießt man eine alkoholische Lösung von Humulon in Wasser ein, so bleibt die Lösung in den niedrigsten Konzentrationen bis etwa 0,1 Millimol/L nahezu klar, bei weiterem Zusatz tritt immer stärkere Opaleszenz und schließlich milchige, undurchsichtige Trübung ein (0,3 bis 0,4 Millimol), wobei sich gleichzeitig an der Oberfläche gelbe Hautfetzchen von α -Säure auszuscheiden beginnen. Man kann, äußerlich betrachtet, also höchstens für die niedrigsten Konzentrationen eine molekulare Lösung annehmen, während für die relativ konzentrierteren Opaleszenz und Trübung bereits für das Auftreten des kolloiden Zustandes sprechen. Mikroskopisch lassen sich die trüben Lösungen nicht auflösen, dagegen erweisen sich bereits die opaleszenten im Ultramikroskop (Reichert-scher Spiegelkondensor mit Bogenlampe als Lichtquelle) erfüllt von größeren Submikronen in langsamer Brown'scher Bewegung, während daneben noch eine Unzahl kleiner lebhaft

flimmernder Lichtpünktchen wahrzunehmen ist. Je trüber die Lösung wird, desto mehr treten die größeren Submikronen in Erscheinung. Einen weiteren Beweis für den kolloiden Dispersitätsgrad des Humulons brachte ein Ultrafiltrationsversuch. Wir bedienten uns dazu eines Kollodiumfilters in einer Büchner-Nutsche, wie sie kürzlich von Wo. Ostwald⁶⁾ beschrieben wurden. Mit einer Nachtblaulösung überzeugten wir uns vom tadellosen Arbeiten des Filters. Zur Ultrafiltration gelangte ein Humulonhydrosol von 0,3 Millimol/L, das äußerlich eine starke Opaleszenz aufwies. Vor der Ultrafiltration und im Filtrate wurde die Oberflächenspannung gemessen und folgendes Resultat erhalten:

Humulonhydrosol vor der

Ultrafiltration	$\sigma = 56,54$ Dyn/cm,
Ultrafiltrat	$\sigma = 68,57$ Dyn/cm,
Blinder Versuch mit entsprechender wässriger Alkohollösung	$\sigma = 69,50$ Dyn/cm.

Es waren also durch das Ultrafilter nur ganz belanglose Humulonmengen hindurchgegangen.

Die Oberflächenspannung des Humulonhydrosols in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad.

Ein frisch bereitetes Humulonhydrosol, das man durch Eingießen einer genügenden Menge alkoholischer Humulonlösung in Wasser erhält, zeigt unmittelbar nach der Herstellung eine mehr oder minder starke Opaleszenz. Doch schon im Verlauf von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde tritt immer stärker werdende Trübung ein, die bis zur völligen Undurchsichtigkeit (bei 3 cm Schichtdicke) führt. Der Dispersitätsgrad hat sich derart verringert, daß man den Tyndallkegel mit einer guten Lupe aufzulösen vermag. Mit dieser Veränderung des Dispersitätsgrades geht eine deutlich wahrnehmbare Zunahme der Oberflächenspannung des dispersen Systems gegen den Dampfraum einher, wie folgende Tabelle zeigt:

Humulonhydrosol (0,3 Millimol/L):

sofort nach der Herstellung	51,53 Dyn/cm,
nach 5 Minuten	53,77 Dyn/cm,
nach 30 Minuten	56,10 Dyn/cm,
nach 60 Minuten	58,37 Dyn/cm,
nach 120 Minuten	58,91 Dyn/cm.

Diese Beobachtung lehrt also, daß das Humulon in hochdisperser Zerteilung (Opaleszenz)

⁵⁾ W. Wöllmer, loc. cit.

⁶⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 22, 72 und 143 (1918).

am stärksten die Oberflächenspannung des Wassers gegen den Gasraum erniedrigt, und daß mit abnehmendem Dispersitätsgrad (bis zur milchigen Trübung) eine bedeutende Zunahme der Oberflächenspannung eintritt. Die von uns gebrauchte stalagmometrische Meßmethode liefert uns die Werte der dynamischen Oberflächenspannung, d. h. es ist die Oberfläche, während der Tropfen sich bildet, selbst noch in der Ausbildung begriffen. Läßt man nach dem Vorgang L. Berczeller's⁷⁾ die Tropfen sehr langsam sich ausbilden, so haben die oberflächenaktiven Substanzen auch reichlicher Zeit, in die Oberfläche zu diffundieren und man erhält Oberflächenspannungswerte, welche den statischen näher kommen. Für ein Humulonhydrosol fanden wir folgenden Befund:

Bildungszeit eines Tropfens	Oberflächenspannung in Dyn/cm
1,2 Sek.	54,11
13,5 Sek.	49,27

Differenz: 4,84 Dyn/cm = ca. 9 Proz.

Der Versuch zeigt also, daß die Oberflächenspannung bei langsamer Ausbildung der Oberfläche eine niedrigere ist, als bei rascher. Da diese Erscheinung insbesondere für Kolloide mit ihren kleinen Diffusionsgeschwindigkeiten gilt, so ist damit auch indirekt wiederum der kolloide Dispersitätsgrad des Humulonhydrosols bewiesen.

Was die Dispersitätsgradverringering an betrifft, so macht diese ganz den Eindruck, als ob sich das Humulonhydrosol im Zustand der Uebersättigung befinde und mit allen Mitteln nach einer Verringerung der freien Oberflächenenergie trachte, indem unter Teilchenaggregation die spezifische Oberfläche eine starke Verminderung erfährt. Zwischen der Oberflächenspannung eines dispersen Systems gegen den Gasraum und der Grenzflächenspannung von disperser Phase gegen das Dispersionsmittel bestehen zur Zeit keine theoretischen Beziehungen allgemeiner Art und in experimenteller Richtung stehen uns außer in einigen besonders gelagerten Fällen (vergl. z. B. Donnan, Lewis) noch keine Methoden zur Verfügung, die letztgenannte, äußerst wichtige Spannung der Messung zugänglich zu machen. Nach den wenigen Erfahrungen, die über die oben genannte Beziehung zurzeit vorliegen, scheinen wir allerdings damit rechnen zu dürfen, worauf auch H. Freundlich⁸⁾ hinweist, daß ein Stoff, welcher die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft stark erniedrigt,

diese meistens auch gegen andere, z. B. flüssige Phasen, herabsetzt. Mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit können wir dann annehmen, daß im Humulonhydrosol die Verringerung des Dispersitätsgrades von einer Vergrößerung auch der Grenzflächenspannung der Humulonteilchen gegen das Wasser begleitet ist.

Die Dispersitätsgradverringering, die sich äußerlich durch den Uebergang von der Opaleszenz zur undurchsichtigen Trübung anzeigt, kann, wie oben bereits erwähnt, als eine Erniedrigung der Löslichkeit unter der Aufhebung der Uebersättigung betrachtet werden. Nach H. Freundlich⁹⁾ dürfte die Grenzflächenspannung um so größer sein, je geringer die Löslichkeit der festen Phase ist. Alles was ihre Löslichkeit erhöht oder erniedrigt, dürfte umgekehrt auch die Grenzflächenspannung erniedrigen oder erhöhen. Nimmt man eine Beziehung zwischen Grenzflächenspannung der dispersen Phase gegen das Dispersionsmittel und des dispersen Systems gegen seinen Dampf, wie dies oben geschehen ist, an, so könnten unsere Versuche als eine Erweiterung der für die Löslichkeit einer festen Phase gefundenen Beziehung zur Oberflächenspannung ganz allgemein auf Systeme wechselnden Dispersitätsgrades betrachtet werden.

Was die Oberflächenspannung des Humulonhydrosols gegen seinen Dampf anbelangt, so läßt sich theoretisch wohl voraussagen, daß die Oberflächenspannungserniedrigung um so stärker sein wird, je höher dispers die Humulonphase auftritt und umgekehrt. Denn nehmen wir eine extrem grobdisperse Verteilung an und setzen eine absolute Unlöslichkeit des Humulons in Wasser bzw. das Fehlen jeglicher näherer Beziehungen zum Wasser voraus, was jedoch nicht den Tatsachen entspricht, so müßte sich bei den bekannten Eigenschaften der Suspensionen, denen das Humulonhydrosol immerhin nahe steht, die Oberflächenspannung des dispersen Systems von der des Wassers nicht mehr unterscheiden. Eine fortschreitende Dispersitätsgradverringering muß sich also durch eine Zunahme der Oberflächenspannung des dispersen Systems gegen seinen Dampf äußern, wenn es sich wie hier um eine oberflächenaktive, disperse Phase handelt.

Aus Betrachtungen Mc Lewis'¹⁰⁾ über die Oberflächenspannung kolloider und emulsoider Partikeln kann man zu einem ähnlichen Schluß

⁷⁾ L. Berczeller, Koll.-Zeitschr. 21, 63 (1917).

⁸⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (1909), 443.

⁹⁾ H. Freundlich, loc. cit. 162.

¹⁰⁾ Mc Lewis, Koll.-Zeitschr. 5, 91 (1909).

gelingen. Wenn ein Oel in Wasser durch Schütteln emulgiert wird, so geht eine gewaltige Vergrößerung der Oberfläche damit einher. Es würde sich also die gesamte Oberflächenenergie

$$E = \sigma \cdot \omega$$

(σ = Oberflächenspannung, ω = Oberfläche) in gewaltiger Weise vermehren, was eine Unbeständigkeit des Systems zur Folge hätte, die den Tatsachen nicht entspricht. Lewis schließt daraus, daß die Spannung nur ein geringer Bruchteil derjenigen sein darf, die an einer ebenen Oberfläche herrscht. Es muß, damit der Energiebetrag gleich bleibt, bei Zunahme der spezifischen Oberfläche, also bei Erhöhung des Dispersitätsgrades die Oberflächenspannung abnehmen. Wenn wir wiederum annehmen, daß Grenzflächenspannung: disperse Phase/Dispersionsmittel und Oberflächenspannung: disperses System/Dampf gleichsinnig sich äußern, so kommen wir zum gleichen Ergebnis wie oben. Es muß mit zunehmendem Dispersitätsgrad zu einer zunehmenden Erniedrigung der Oberflächenspannung einer oberflächenaktiven Substanz kommen.

Zu bemerken wäre noch die Voraussetzung, daß rein chemische Veränderungen des Humulons in den ersten 1—2 Stunden nicht eintreten. Im Verlaufe von 12—24 Stunden treten allerdings solche, wohl auf Oxydation beruhende, Veränderungen ein, die sich durch eine allmähliche Aufhellung der undurchsichtig getrüben Lösung äußern. Gleichzeitig steigt die Oberflächenspannung der Lösung gegen Luft neuerdings stark an, nachdem sie längere Zeit vorher konstant geblieben war. Die erste Phase, nämlich die rasch zunehmende Trübung, tritt allerdings so rasch (oft innerhalb $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) und auch in wasserstoffgesättigter Lösung in Wasserstoffatmosphäre ein, daß hier chemische Veränderungen von untergeordneter Bedeutung sind. Auch die folgenden Versuche über den

Einfluß von Elektrolyten und Kolloiden auf den Dispersitätsgrad und die Oberflächenspannung des Humulonhydrosols

sprechen für das Vorherrschen physikalischer Erscheinungen.

Versuche mit Salzen stellten wir an, um über den suspensoiden oder emulsoiden Charakter des Humulonhydrosols einen Aufschluß zu erhalten. Es zeigte sich, daß die Schwermetalle, wie Kupfer-, Bleisalze, bereits in sehr geringen Konzentrationen fällend wirken, wobei

die Annahme von Salzbildung nahe liegt, da diese Salze auch in alkoholischer Lösung, in welcher Humulon molekular gelöst ist, unter Salzbildung nach konstanten stöchiometrischen Verhältnissen fällen. Auch das Aluminiumsulfat und das Ceriumchlorid wirkten in niedrigsten Konzentrationen stark fällend. Magnesia- und Alkalisalze fällten selbst in höheren Konzentrationen nicht. Der sich äußernde Einfluß der Kationen legte die Vermutung einer negativ geladenen Humulonphase nahe. Ein Katakatheseversuch unterm Ultramikroskop zeigte eine einwandfreie Bewegung der Teilchen nach der Anode, also negative Ladung des Humulons an. Nach Fichter-Sahlbom konnte ein allerdings sehr langsames Aufsteigen des Humulons in Filtrierpapier durch den bitteren Geschmack festgestellt werden. Da das System Humulon/Wasser sich Elektrolyten gegenüber nicht in dem hohen Maße empfindlich erweist, wie wir es sonst bei Suspensoiden gewohnt sind, so möchten wir es zwischen die Suspensioide und Emulsioide einreihen. Dadurch werden wir auch der Tatsache gerecht, daß das Humulonhydrosol jene ausgeprägte Fähigkeit besitzt, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu erniedrigen. Dies läßt nämlich darauf schließen, daß zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel innigere Beziehungen bestehen müssen, als wir sie im allgemeinen für Suspensioide voraussetzen. Auch an ähnlichen Hydrosolen mit anderen harzartigen dispersen Phasen hat man öfters festgestellt, daß sie eine Zwischenstellung zwischen den typischen Suspensoiden und Emulsoiden einnehmen.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Alkalisalze in etwa 0,1molarer Konzentration eine Aufhellung, manche, wie das Seignettesalz, schon in niedrigeren Konzentrationen eine völlig klare Auflösung des Hydrosols verursachen. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, die den Einfluß der Alkalisalze in äquimolaren (mol./10) Lösungen auf die Oberflächenspannung des Humulonhydrosols dartun soll.

0,3 Millimol Humulon im Liter folgender mol./10 Salzlösungen:

KCl	= 58,60 Dyn/cm,
KCNS	= 58,06 Dyn/cm,
KJ	= 57,10 Dyn/cm,
K ₂ SO ₄	= 55,57 Dyn/cm,
Seignettesalz	= 54,88 Dyn/cm.

Während die Salze in wässriger, humulonfreier Lösung vom gleichen Alkoholgehalt, die Oberflächenspannung des Wassers in der Reihe

$J < \text{CNS} < \text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{Tartrat}$ in Uebereinstimmung mit dem von Röntgen und Schneider¹¹⁾ erhaltenen Befunde unbedeutend erhöhten (von 71,20—71,90), finden wir in der humulonhaltigen Lösung eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung, und zwar in der Reihe $\text{Cl} < \text{CNS} < \text{J} < \text{SO}_4 < \text{Tartrat}$, vor. Es ordnen sich also die Anionen mit geringen Abweichungen in den ersten drei Gliedern nach einer der Hofmeister'schen ähnlichen Reihe an. Man findet also mit zunehmender Hydratation der Ionen eine Abnahme der Oberflächenspannung des Humulonhydrosols parallel gehen. Mit J. Traube wäre also der Haftdruck des Humulons in der Lösung mit zunehmender Hydratation ein abnehmender. Wir können uns vorstellen, daß das Humulon mehr und mehr in die Oberfläche gedrängt wird, je weniger mit zunehmender Hydratation der Ionen Dispersionsmittelwasser frei verfügbar ist.

Wir kommen nochmals auf die oben erwähnte bemerkenswerte Tatsache zurück, daß das Seignettesalz bereits in sehr niedrigen Konzentrationen stark klärend auf das Humulonhydrosol wirkt. Die Lösungen sind frei von jeder Opaleszenz. Im Ultramikroskop zeigten sich nur vereinzelt noch eben wahrnehmbare Lichtpünktchen von lebhaftester Brown'scher Bewegung, große Teilchen waren überhaupt nicht mehr zu sehen. Brachte man ein milchig trübes Hydrosol, in dem sich bereits hautartige Fetzchen von mikroskopischer Dimension befanden, unter dem Ultramikroskop mit Seignettesalzlösungen zusammen, so konnte man ein Verschwinden der Submikronen und eine Dispersion jener Hautfetzen beobachten, die von ihrer Oberfläche eine Fülle jener feinen Lichtpünktchen aussandten. Es war ein Vorgang wahrzunehmen, wie er von Mayer, Schäffer und Terroine¹²⁾ an der Dispersion von Eisenhydroxyd bereits ultramikroskopisch beobachtet wurde.

Ein Ultrafiltrationsversuch mit einer klaren Seignettesalz-Humulonlösung ergab:

Vor der Ultrafiltration	= 55,74 Dyn/cm,
Nach der Ultrafiltration	= 58,84 Dyn/cm,
Blinder Versuch mit entsprechender Alkoholwasserlösung	= 69,50 Dyn/cm,

weitaus der größte Teil des Humulons war also durch das Ultrafilter hindurchgegangen

und dementsprechend in einer annähernd molekularen Dispersion vorhanden gewesen.

Von besonderem Interesse war es nun, festzustellen, wie bei einer Seignettesalz-Humulonlösung die Oberflächenspannung sich mit der Zeit änderte. Folgende Tabelle gibt unsern diesbezüglichen Versuch wieder:

0,3 Millimol Humulon im Liter 2 prozentiger Seignettesalzlösung:

sofort nach der Herstellung	= 55,76 Dyn/cm,
nach 1 Stunde	= 56,16 Dyn/cm,
nach 3 1/2 Stunden	= 56,84 Dyn/cm,
nach 22 Stunden	= 57,45 Dyn/cm.

Es hat also eine außerordentliche Stabilisierung des Systems, im Gegensatz zum analog zusammengesetzten seignettesalzfreen, stattgefunden. Im Falle des Seignettesalzes mit seinen komplexbildenden Eigenschaften ist natürlich der Gedanke naheliegend, daß es eine Verbindung mit dem Humulon eingegangen sei. Die Methode der Gefrierpunkterniedrigung konnte in Anbetracht der niedrigen Humulonkonzentration von vornherein keinen Aufschluß darüber bringen. Auch mit Hilfe der Viskosität konnten wir zu keinem Anhaltspunkt gelangen. Zusatz von Humulon bis zur beginnenden Trübung (ca. 2 Millimol) änderte die Viskosität der Seignettesalzlösung von gleichem Alkoholgehalt nicht im geringsten, das gleiche gilt übrigens auch für Humulon in Wasser. Auch die Adsorption des Humulons an Tierkohle aus Seignettesalz- oder Wasserlösung bot keine Unterschiede derart, daß man auf grundlegende Verschiedenheiten chemischer Natur beider Systeme hätte schließen können (siehe weiter unten). Bei anderen Salzen, wie KCl , K_2SO_4 , erschien das Zustandekommen chemischer Verbindungen noch unwahrscheinlicher. Wir möchten deshalb der Ansicht zuneigen, daß die höhere Dispersität der Humulon-Elektrolytsysteme physikalischen Ursachen zuzuschreiben ist und führen diese auf eine Erhöhung der elektrischen Ladung durch Ionenadsorption zurück. Die Erhöhung der elektrischen Ladung wirkt der Oberflächenspannung entgegen, führt also zu einer Abnahme der positiven Oberflächenspannung und nach Wo. Ostwald's¹³⁾ Ausführungen zu einer Erhöhung der expansiven Oberflächenspannung und dementsprechend der Oberflächenenergie zweiter Art. Die Folge davon ist eine zunehmende Dispergierung der dispersen Phase, die beim Humulon bis zur klaren Lösung führen kann.

¹¹⁾ Röntgen und Schneider, Wiedem. Ann. 29, 165 (1886).

¹²⁾ R. Mayer, G. Schäffer und Terroine, Compt. rend. 145, 918 (1907).

¹³⁾ Wo. Ostwald, Grundriß (5. Aufl.), 114.

Was den Einfluß von Emulsionskolloiden auf das Humulonhydrosol anbelangt, so konnten wir feststellen, daß lösliche Stärke, Dextrine kaum, dagegen aber Gummiarabikum sehr merklich den Dispersitätsgrad erhöhten, wobei auch eine geringe, in Übereinstimmung mit obigen theoretischen Erörterungen stehende Vermehrung der Oberflächenaktivität festzustellen war. Die Lösungen erschienen äußerlich weniger trübe, nur mehr stark opalisierend und zeichneten sich durch eine höhere Stabilität aus, indem sie, ähnlich dem Humulon-Seignettesalz-Hydrosol, die Oberflächenspannung mit der Zeit ganz unbedeutend erhöhten.

Aus der Gruppe der Eiweißkörper und ihrer Abbauprodukte fanden wir von den Aminosäuren das Alanin ohne Wirkung auf Dispersitätsgrad und Oberflächenspannung, dagegen äußern sich die kolloiden Vertreter, z. B. Gelatine, dadurch, daß die Dispersion des Humulons außerordentlich vergrößert und die Oberflächenspannung gegen Luft stärker erniedrigt wird, als der Summe der Komponenten entspricht. So erniedrigt eine 0,45 millimolare Humulonlösung das σ des Wassers um 18,49 und eine 0,25 prozentige Gelatinelösung gleicher Alkoholkonzentration um 9,22 Dyn/cm, während ein Gemisch von Humulon und Gelatine gleicher Alkoholkonzentration eine Erniedrigung von 29,66 gegen 27,71 Dyn/cm berechneter Summe bewirkte. Auch für eine Reihe anderer Humulonzkonzentrationen fanden wir den gleichen Befund immer wieder bestätigt. Es handelt sich hier, wie ausdrücklich bemerkt sei, nur um eine theoretische, rechnerische Feststellung, die tatsächlichen Verhältnisse liegen infolge der gegenseitigen Verdrängung oberflächenaktiver Körper aus der Oberfläche oft wesentlich komplizierter. Bemerkenswert ist hier festzustellen, daß Berczeller¹⁴⁾ für Phenol in Verbindung mit andern Körpern ein ähnliches Verhalten finden konnte, wie wir am Humulon. Er fand, daß Stärke, ferner Aminosäuren, auch ohne Einfluß waren, daß dagegen Eiweiß und seine Abbauprodukte von hochmolekularer und kolloider Beschaffenheit in Gegenwart von Phenol eine bedeutend stärkere Erniedrigung der Oberflächenspannung zeigten, als Phenol in Wasser allein. Das gleiche galt für Parakresol, Chloralhydrat, dagegen nicht für Alkohol, Triazetin, Kampfer usw. Berczeller nimmt für diese Erscheinung, soweit sie das Phenol betrifft, eine Denaturierung des Proteins durch ersteres an.

Auch hier liegt natürlich wiederum nahe, das Zustandekommen einer chemischen Verbindung anzunehmen, wozu die Säurenatur der Hydroxylgruppen des Humulons (Phenols) und die basischen Aminogruppen des Eiweißes wohl befähigt sind. Dem steht allerdings die Tatsache entgegen, daß die Aminosäuren sich ohne Wirkung erweisen. Daß aber physikalisch-chemische Erscheinungen hier eine wesentliche Rolle spielen, dafür spricht die dispersitätsgrad-erhöhende Wirkung z. B. des Gummiarabikums, für welchen die Annahme einer chemischen Verbindung unwahrscheinlich ist. Die äußerst starke dispergierende Wirkung der Gelatine, verbunden mit der starken Erniedrigung der Oberflächenspannung, läßt sich zum Teil damit erklären, daß die Dispergierung des Humulons nahezu bis zu den molekularen Dimensionen führt. Äußerlich erweisen sich die Humulon-Gelatine-Hydrosole nur noch schwach opalisierend im Gegensatz zu den stark trüben, undurchsichtigen gelatinefreien Solen.

Mißt man die Oberflächenspannung eines Humulon-Hydrosols augenblicklich nach seiner Herstellung (im Stadium der schwächsten Opaleszenz), so findet man fast immer Werte, welche um etwa 2—3 Dynen niedriger liegen, als diejenigen, welche man verhältnismäßig kurze Zeit nach der Herstellung erhält. Es ist demzufolge nicht ausgeschlossen, daß die hohe Dispersion die Ursache für die beobachtete starke Oberflächenaktivität des Humulons in der Gelatinelösung ist. Im Gegensatz dazu steht allerdings der Befund, daß es uns am Seignettesalz-Humulonsol nie gelang, solch niedrige Werte zu erhalten, obgleich hier die Dispersion infolge des äußerlich völlig blanken Aussehens eine noch höhere ist.

Bei den schützenden Eigenschaften der Gelatine kann man auch für den Fall des Humulons eine Umhüllung der mehr suspensoiden Phase durch die emulsoiden annehmen und die höhere Dispersion durch die Schutzwirkung in Verbindung mit der höheren Viskosität, welche der Teilchenvereinigung entgegenwirkt, erklären. Durch Ultrafiltrationsversuche läßt es sich wahrscheinlich machen, daß eine gegenseitige Adsorption von Gelatine und Humulon eintritt. Bei niedrigerer Humulonzkonzentration passiert lediglich das reine Lösungsmittel das Filter, während bei gleichbleibendem Gelatinegehalt und steigender Humulonzkonzentration mehr und mehr an Humulon durchs Filter geht. Dadurch, daß überhaupt Humulon durchs Filter geht, äußert sich deutlich seine hohe Dispersion,

¹⁴⁾ L. Berczeller, Biochem. Zeitschr. 53, 190 ff.

während das Ansteigen der Filtratkonzentration die Annahme einer Adsorption nahe legt.

Die bisher angezogenen Erklärungsversuche vermögen zwar die eigenartige Erscheinung, die wir in bezug auf die Oberflächenspannung der Gelatine-Humulon-Hydrosol beobachteten, nach verschiedenen Richtungen hin zu klären, reichen aber zu seiner restlosen Deutung kaum aus. Von den zahlreichen Bemühungen, das Rätsel zu lösen, scheint uns folgende Betrachtung noch von Bedeutung zu sein. Wir stellten in unserer 0,5 prozentigen Gelatinelösung mittels Indikatoren (Phosphatvergleichslösungen) und mittels der elektrometrischen Methode die $[H^+]$ fest und fanden in Uebereinstimmung den Betrag von rund $4 \cdot 10^{-6}$. Die gleiche Lösung mit 0,3 Millimol Humulon pro Liter ergab eine $[H^+] = 7,5 \cdot 10^{-6}$, während ein gleich konzentriertes wässeriges Humulonsol eine $[H^+] = 3 \cdot 10^{-5}$ besaß. Es war somit die Reaktion der Gelatinelösung nach der sauren Seite verschoben worden, lag jedoch immer noch auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes, der für Gelatine nach L. Michaelis¹⁵⁾ bei $2,5 \cdot 10^{-5}$ liegt.

Nun haben F. Bottazzi und E. d'Agostino¹⁶⁾ die Oberflächenspannung von Serumalbumin unter dem Einfluß von Säure- und Alkalizusatz gemessen und gefunden, daß die ersten geringen Säurezusätze eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorrufen, die von den italienischen Autoren dadurch erklärt wird, daß das Protein von Alkalispuren durch die Säure befreit und in den salzfreien Zustand übergeführt wird (sieraalbumina non salificata). Bei weiterem Zusatz von Säure nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmender Ionisation des Proteins zu, um hernach wieder unter Zurückdrängung der Ionisation dauernd stark abzunehmen. Dem undissoziierten Eiweißmolekül und den undissoziierten Proteinsalzen kommt also die Oberflächenaktivität zu. Unsere Gelatine war eine Handelsware von schwach gelblichem Aussehen. Wir durften annehmen, daß durch die vom Humulon abdissoziierten H^+ -Ionen die Reaktion der Gelatine saurer wurde, wie auch der Versuch zeigte. Damit können wir also einen Teil der Oberflächenspannungserniedrigung auf die Zustandsänderung der Gelatine zurückführen.

Daß beim Alanin diese Erscheinung der

verstärkten Oberflächenspannungserniedrigung nicht auftrat, liegt darin, daß dieses nur als sehr schwach oberflächenaktiv zu bezeichnen ist. Auch sind seine physikalischen Konstanten (isoelektrischer Punkt, k_a , k_b , k_a/k_b) grundverschieden von den entsprechenden uns zugänglichen Konstanten der Gelatine, so daß darin auch sein gegensätzliches Verhalten begründet sein wird.

Zusammenfassend können wir also das Protein-humulonsol als ein vor anderen Systemen besonders ausgezeichnetes kennzeichnen, das seine Eigenschaften der hohen Dispersion der Humulonphase, den physikalisch-chemischen Zustandsänderungen des Proteins und gegenseitigen Beziehungen beider Phasen in chemischer und physikalischer Richtung (Salzbildung, Adsorption, Umhüllung) verdankt.

Einfluß der Reaktion auf die Oberflächenspannung und den Dispersitätsgrad des Humulon-Hydrosols.

Durch Gemische von primärem und sekundärem Phosphat (20 ccm mol./15 Gemisch in 100 ccm Gesamtvolumen) legten wir die H^+ -Ionenkonzentrationen fest und stellten in sämtlichen Proben eine Konzentration von 0,3 Millimol Humulon her. Die Messung der Oberflächenspannung ergab folgenden Befund:

$[H^+]$	Aussehen	Dyn/cm
$3,2 \cdot 10^{-5}$	stark trübe	56,34
$1,3 \cdot 10^{-6}$	opal	56,60
$2,8 \cdot 10^{-7}$	klar	58,97
$7,9 \cdot 10^{-10}$	klar	60,42

Daraus folgt, daß beim Uebergang von schwach saurer über die neutrale zur alkalischen Reaktion ein starkes Ansteigen der Oberflächenspannung eintritt. In gleicher Weise wirkt auch Zusatz von Natronlauge zu einem Humulon-Hydrosol. Aeußerlich betrachtet werden die Lösungen völlig klar und gleichzeitig tritt eine außerordentliche Verstärkung des bitteren Geschmacks ein. Die Ursache muß in der Bildung eines phenolatartigen Salzes gesucht werden. Es zeigt sich auch hier wieder, daß die Salze weniger aktiv als die freien Säuren sind.

Die Adsorption des Humulons an Kohle.

Die starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch Humulon macht von vornherein nach dem Gibbs-Thomson'schen Theorem eine starke Adsorbierbarkeit desselben an Grenzflächen wahrscheinlich. Wir

¹⁵⁾ L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (Berlin 1914).

¹⁶⁾ F. Bottazzi und E. d'Agostino, Atti (Rendiconti) d. Accad. d. Linc. [5] 21, 2, 561 (1912).

prüften quantitativ den Verlauf der Adsorption des Humulons an Tierkohle als Adsorbens, wobei wir die Konzentration an nicht adsorbierter Bittersäure im Filtrat der Tierkohle mit Hilfe der stalagmometrischen Methode ermittelten. Durch die Messung der Oberflächenspannung vor der Adsorption ließ sich eine Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve aufstellen, mit deren Hilfe sich die Menge an nicht adsorbierter α -Säure mit hinreichender Genauigkeit aus der nach der Adsorption beobachteten Oberflächenspannung ermitteln ließ^{*)}. Die Menge Adsorbens betrug durchweg 0,2 g pro Liter. Die Ergebnisse eines unserer Versuche finden sich in Tabelle I zusammengestellt.

berechnen. Zwischen beobachtetem und berechnetem σ fand folgende Übereinstimmung statt:

c in Millimol/L	σ beobachtet	σ berechnet	Differenz
0,1	63,37	62,62	— 0,75
0,2	58,64	59,46	+ 0,82
0,3	56,71	57,11	+ 0,40
0,4	55,32	55,13	— 0,19
		Mittel:	$\pm 0,54$

Es besteht also bei rund 1 Proz. Abweichung eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Die Konstante $\frac{1}{n} = 0,4764$ kommt in der Größenordnung

Tabelle I.

Adsorption von Humulon aus wässriger Lösung an Tierkohle.
Menge Adsorbens = 0,2 g Tierkohle (m) pro Liter. Adsorptionsdauer 20 Minuten.
Alkoholgehalt bei allen 5 Versuchen 8 ccm (96 prozentig) im Liter.

Nr.	Vor der Adsorption		Nach der Adsorption		Humulon adsorbiert Millimol/L (x)	$\left(\frac{x}{m}\right)$ gef.	$\left(\frac{x}{m}\right)$ berechn.	k	$\frac{1}{n}$
	Humulon Millimol/L	σ in Dyn/cm	Humulon Millimol/L (c)	σ in Dyn/cm					
1	0	70,62	0	70,62	—	—	—	—	—
2	0,1	63,37	0,0037	70,05	0,0963	0,4815	0,5908	4,00	0,3416
3	0,2	58,64	0,0075	69,49	0,1925	0,9625	0,7523		
4	0,3	56,71	0,030	67,23	0,2700	1,350	1,2072		
5	0,4	55,32	0,0645	64,64	0,3555	1,6775	1,5683		

Was den Einfluß der Humulonzkonzentration auf die Oberflächenspannung des Wassers gegen den Gasraum anbelangt, so konnten wir hier die gleichen Verhältnisse antreffen, wie sie H. Freundlich¹⁷⁾ in Auswertung von Versuchen J. Traube's fand. Darnach läßt sich die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve allgemein durch eine parabolische Gleichung nach Art der Adsorptionskonzentrationsfunktion

$$(\sigma_m - \sigma_L) = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ausdrücken, worin σ_m die Spannung des reinen Lösungsmittels, σ_L die der oberflächenaktiven Lösung, c die Konzentration (z. B. Millimol/L), s und $\frac{1}{n}$ Konstanten bedeuten.

Aus unserm Versuch errechnet sich ein $\frac{1}{n} = 0,4764$ und ein $s = 23,97$. Unter Benützung dieser beiden Mittelwerte läßt sich σ

*) Anmerkung bei der Korrektur: Auf einem ganz ähnlichen Wege haben auch L. Michaelis und P. Rona (Koll.-Zeitschr. 25, 226, 1919) die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen an Kohle und andere Adsorbentien vor ganz kurzer Zeit gemessen.

¹⁷⁾ H. Freundlich, loc. cit. 66.

den an anderen kapillaraktiven Stoffen gefundenen $\frac{1}{n}$ -Werten sehr nahe ($0,5 = 0,8$ nach H. Freundlich).

Zur Prüfung des Adsorptionsgesetzes für die Sorption des Humulons an Tierkohle bedienten wir uns der bekannten Gleichung

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

Aus unseren Versuchen berechnet sich ein $k = 4,00$ und $\frac{1}{n} = 0,3416$. Die berechneten und beobachteten $\frac{x}{m}$ -Werte stimmten in Anbetracht der Meßmethode und der Variabilität des Dispersitätsgrades mit der Zeit hinlänglich gut überein, das Bestehen des Adsorptionsgesetzes ist also auch für unsern Fall sichergestellt.

In gleicher Weise untersuchten wir auch die Adsorption des Humulons aus Seignettesalzlösung an Tierkohle unter gleichen äußeren Bedingungen. Mit Rücksicht auf die Raumersparnis verzichteten wir auf die ausführliche Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse, sondern

erwähnen nur, daß in Seignettesalzlösungen die oben aufgestellten Gesetze ebenso gelten, ja die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung durchweg bedeutend besser war. k und $\frac{1}{n}$ wurden für die Adsorption aus der Seignettesalzlösung zu 1,82 bzw. 0,2097 gefunden, d. h. es erfolgte aus der Seignettesalzlösung eine schwächere Adsorption als aus der wässerigen Lösung. Den Grund dafür suchen wir nicht in einer chemischen Bindung des Humulons an Seignettesalz, denn in diesem Falle hätten sich viel größere Unterschiede ergeben müssen, sondern vielmehr in der Beeinflussung des „ k “-Wertes durch die Anionen, entsprechend ihrer Lyotropie, wie die Versuche Bayliss' und Pelet-Jolivet's¹⁸⁾ zeigen. Auch H. Freundlich fand, daß in wässriger Lösung die Adsorption größer sei als in anderen Lösungsmitteln. Die starke Lyotropie des Tartrat-Ions macht also die schwächere Adsorption des Humulons aus Seignettesalzlösung in befriedigender Weise erklärlich. Wir dürfen hier aber nicht versäumen, auch dem wechselnden Dispersitätsgrad der Humulonphase die Fähigkeit einer Beeinflussung zuzuerkennen. Denn es hat sich im allgemeinen gezeigt, daß der Dispersitätsgrad den Einfluß auszuüben scheint, daß bei mittlerer kolloider Zerteilung am meisten adsorbiert wird [Wo. Ostwald]¹⁹⁾. Um am Humulon diese Verhältnisse zu prüfen, stellten wir in drei Versuchen von je 0,3 Millimol/L Humulongehalt und 0,2 g Tierkohle als Adsorbens die Gleichgewichtskonzentration fest, und zwar diente zu Versuch 1 ein Humulon-Hydrosol unmittelbar nach seiner Herstellung (hochdispers-opal.), zu Versuch 2 ein eben solches, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Herstellung (weniger dispers-durchscheinend) und zu Versuch 3 ein solches $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Herstellung (am wenigsten dispers-undurchsichtig, aber nicht mikroskopisch auflösbar).

Die Gleichgewichtskonzentrationen waren

bei 1	0,125 Millimol/Liter,
bei 2	0,08 Millimol/Liter,
bei 3	0,04 Millimol/Liter.

Daraus geht hervor, daß um so stärkere Adsorption erfolgte, je weniger dispers das Sol innerhalb des kolloiden Bereiches war.

Für die Praxis der Bierbrauerei hat die Adsorbierbarkeit des Humulons mehrfache Bedeutung. Denn es spielen in den kolloiden

Systemen Bier bzw. Würze zahlreiche Grenzflächen eine Rolle. Beim Kochen der Würze mit Hopfen scheidet sich bekanntlich das Eiweiß in koagulierter Form als „Bruch“ aus. Diese makroheterogene Grenzfläche wirkt bereits als starkes Adsorbens für das Humulon bzw. die Bitterstoffe allgemein. D. Wiegmann²⁰⁾ konnte im Trub analytisch namhafte Bitterstoffmengen feststellen, die auf dem Wege der Adsorption der Würze verlustig gehen. Aber auch die mikroheterogenen Grenzflächen der Würze und des Bieres werden in Analogie mit den Erscheinungen an der Gelatine eine Rolle spielen. In der Tat erweist sich auch das Würze-Humulonsol durchweg klarer, d. h. höher dispers als ein gleich konzentriertes Humulon-Hydrosol, was auf eine der Gelatine ähnliche Schutzwirkung der Würzekolloide, darunter besonders der Eiweißstoffe, zurückzuführen ist. Eine sehr wichtige Grenzfläche ist fernerhin die Bier-Kohlensäure bzw. Luft. Sie hat für die Erscheinung der Schaumhaltigkeit besonderes Interesse. Reine wässrige Humulonlösungen schäumen zwar, doch fällt der Schaum rasch zusammen. Es fehlt hier die zur Bildung konsistenter Schäume nötige Bedingung, nämlich die einer hohen Viskosität des in die Oberfläche gehenden Körpers. Gelatinelösungen oder Würze liefern bekanntlich einen ziemlich dauerhaften Schaum. Noch stärker und dauerhafter wird das Schäumen, wenn Gelatine oder Würze und Humulon gleichzeitig vorhanden sind. Es sind dann eben beide Bedingungen erfüllt, die der Gegenwart eines stark oberflächenaktiven Körpers und die der gleichzeitigen hohen Viskosität, so daß die Schaumlamellen die für ihre Beständigkeit nötige Festigkeit besitzen. Nach Metcalf²¹⁾ werden durch die Konzentrationserhöhung in der Oberfläche eine Reihe von Körpern, z. B. Peptone, in feste Häutchen verwandelt, so daß dadurch geradezu ein mechanisches Schaumgerüste zustande kommt. Wie erwähnt, muß es durch das Schäumen zu einer Konzentrationserhöhung der oberflächenaktiven Substanzen im Schaum kommen, wie dies bereits von Miss Benson²²⁾, Zawidzki²³⁾ u. a. in anderen Fällen nachgewiesen wurde. Wir konnten für den Fall der Gelatine und des Humulons eine Konzen-

²⁰⁾ D. Wiegmann, loc. cit.

²¹⁾ W. C. Metcalf, Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 343 (1904).

²²⁾ Miss Cl. C. Benson, Amer. Journ. of phys. Chem. 7, 532 (1903).

²³⁾ J. Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 77 (1900); 42, 612 (1903).

¹⁸⁾ W. Bayliss und L. Pelet-Jolivet, nach Cassuto: Der kolloide Zustand der Materie.

¹⁹⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (1. Aufl. 1909).

trationserhöhung im Schaum um 4,71 Proz., bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Gelatine, feststellen. Daß auch eine Anreicherung von Humulon stattfand, konnte durch den viel intensiver bitteren Geschmack des Schaumes gegenüber der Lösung auf einfache Weise wahrgenommen werden. Bei der Adsorbierbarkeit des Humulons werden gegenseitige Adsorptionsverbindungen auch hier eine bedeutsame Rolle spielen.

Veränderungen des Humulons während des Hopfenkochprozesses.

Die Versuche, welche wir anstellten, um einen Einblick in die Veränderungen der α -Hopfenbittersäure während des Kochprozesses zu gewinnen, bewegten sich nur zum geringen Teil noch auf rein kolloidchemischen Gebiete, so daß wir uns darauf beschränken, hier die Hauptergebnisse zu referieren:

Beim Kochen in wässriger Lösung erfolgen unter Oxydation chemische Veränderungen in der Zusammensetzung des Humulons, die durch ein starkes Ansteigen der Oberflächenspannung, verbunden mit einer erhöhten Löslichkeit und Vertiefung des bitteren Geschmacks gekennzeichnet sind. Die Art des Kochens, z. B. ob offen oder unter Rückfluß, sowie die Dauer des Kochens spielen eine bedeutsame Rolle für den Grad der Veränderungen und die Höhe des Bittergeschmackes. Auch die Reaktion übt einen Einfluß aus und zwar derart, daß in schwach saurer Lösung die Veränderungen, gemessen durch den Anstieg der Oberflächenspannung, am größten, in schwach alkalischer am geringsten sind. Was für die Veränderungen gilt, gilt gleicherweise auch für die Zunahme des bitteren Geschmacks. Vergleicht man Wasser- und Würze-Humulonsole miteinander, so findet man ein paralleles Verhalten beider vor. Nur sind die Veränderungen in Würze und auch in Proteinlösungen geringer, es übt das Eiweiß einen Schutz auf die Kochveränderung des Humulons aus. Ferner konnte gezeigt werden, daß je nach der Art und Weise, wie der Endzustand des Systems Würze-Humulon erreicht wird, sich durch die Messung der Oberflächenspannung Unterschiede feststellen lassen, die auf verschieden geartete Gleichgewichtszustände hindeuten. Es ist nicht gleichgültig, ob man Würze mit Humulon in hoher Konzentration kocht und hernach mit Wasser verdünnt, oder ob man gleich in der nachträglichen Verdünnung herrschenden Konzentration Würze und Humulon aufeinander reagieren läßt, oder endlich ge-

kochte Würze mit einem wässrigen Humulonabsud auf die gleiche Konzentration bringt. Die genannten Verhältnisse besitzen für die Frage der Hopfenwassersude, die bei der Dünnbierbereitung eine Rolle spielen, gewisse Bedeutung.

Anhangsweise zogen wir auch die β -Hopfenbittersäure, sowie das γ -Harz in den Kreis unserer Betrachtung und konnten auch für diese die Eigenschaft der Oberflächenspannungserniedrigung und ein ähnliches Verhalten, wenn auch in untergeordnetem Maße, wie für die α -Säure feststellen.

Zum Schlusse möchten wir noch bemerken, daß die Messung der Oberflächenspannung zur Analyse und Begutachtung des Hopfens sich nicht in eindeutiger Weise verwenden läßt, da die Anwesenheit anderer oberflächenaktiver Stoffe (Gerbstoff und Oel) und die Veränderlichkeit der Oberflächenspannung der Bittersäuren mit dem Verharzungsprozeß die Verhältnisse zu sehr komplizieren. Dagegen läßt sich die Messung der Oberflächenspannung dazu verwenden, die fortschreitende Auslaugung des Hopfens während des Kochprozesses zu verfolgen und uns durch die Analyse der Hopfentreber ein Urteil über die Ausnützung des Hopfens im Brauprozeß zu bilden.

Zusammenfassung.

Die Eigenschaft der Hopfenbittersäuren, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu erniedrigen, gibt uns ein einfaches Mittel an die Hand, die Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Bitterstoffe in wässriger Lösung oder in Würze zu verfolgen.

Das Humulon (α -Hopfenbittersäure) erweist sich auf Grund der kolloidchemischen Analyse in Form des Hydrosols als ein typisch kolloiddisperses System von negativer Ladung und einem zwischen den Suspensoiden und Emulsoiden stehenden Charakter. Schwermetalle fällen es, die Alkalimetallsalze führen zu einer Dispergierung, die im Falle des Seignettesalzes bis zur völligen Lösung führt. Der Einfluß der Anionen auf die Oberflächenspannung äußert sich entsprechend ihrer Lyotropie in der Reihe $\text{Cl} < \text{CNS} < \text{J} < \text{SO}_4 < \text{Tartrat}$.

Das Humulon-Hydrosol ändert spontan seinen Dispersitätsgrad mit der Zeit im Sinne einer Vergrößerung unter gleichzeitiger Zunahme der Oberflächenspannung. An diese Erscheinung werden eine Reihe theoretischer Betrachtungen, die Zusammenhänge zwischen Dispersitätsgrad und Oberflächenspannung betreffend, geknüpft.

In saurer Reaktion ist die Oberflächenspannung am geringsten, der Bittergeschmack am geringsten und die Trübung am größten. In alkalischer Lösung ist das Umgekehrte der Fall.

Emulsionskolloide wirken auf das Humulon-Hydrosol dispergierend, ganz besonders aber gilt dies für Gelatine, die im Gegensatz zu anderen Emulsoiden eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Humulon-Hydrosols verursacht. Gleichzeitig mit der Dispergierung geht eine weitgehende Stabilisierung gegen Dispersitätsgradverringerung einher. Die Erscheinung wird nach verschiedenen Seiten hin erörtert, ohne sie indessen endgültig zu klären.

Humulon wird aus wässriger Lösung stark an Kohle nach dem Adsorptionsgesetz ad-

sorbiert, aus Seignettesalzlösung hingegen etwas schwächer. Mit abnehmendem Dispersitätsgrad innerhalb des kolloiden Bereichs nimmt die Adsorption des Humulons zu. Konzentration des Humulon-Hydrosols und Oberflächenspannung folgen in weitgehendem Maße einer parabolischen Gleichung nach Art des Adsorptionsgesetzes. Im Zusammenhang mit Oberflächenspannungs-erniedrigung und Adsorbierbarkeit des Humulons steht seine Fähigkeit beständige Schäume zu bilden.

Ueber die Veränderungen des Humulons während des Kochens in Wasser oder Würze und deren Bedeutung für den Brauprozess wird kurz berichtet.

München.

Wissenschaftliche Station für Brauerei.

Ueber das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen.

Von G. Weißenberger (Wien).

(Eingegangen am 17. Februar 1920.)

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

Bekanntlich entstehen, wenn Dämpfe von nicht zu großer Konzentration plötzlich abgekühlt werden, disperse Gebilde, Nebel oder Rauch. Die Abkühlung des Dampfes ruft zunächst Uebersättigung hervor, welche, sofern das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2} > 1,38$ ist, zur Nebelbildung führen kann.

Dabei ist ein kernfreies Medium vorausgesetzt; falls die Kernfreiheit nicht zutrifft, kann schon bei einer geringeren Uebersättigung ein Nebel auftreten.

Bei der Trocknung von chemischen Produkten, zu deren Erzeugung flüchtige Stoffe Verwendung gefunden haben, enthält die Abluft wertvolle Bestandteile, deren vollständige Wiedergewinnung häufig die Rentabilität des Verfahrens ausmacht. Die Niederschlagung dieser Stoffe aus der Luft ist also eine wichtige Aufgabe der Technik. Man kennt zur Erreichung dieses Zweckes zwei Wege: Die Absorption des flüchtigen Stoffes durch Lösungsmittel oder die Kondensation durch Unterkühlung. Die Absorption in Lösungsmitteln hat den Nachteil, daß einerseits zur nachträglichen Wiedergewinnung des flüchtigen Stoffes aus dem Lösungsmittel neuerdings Energie aufgewendet werden muß, anderseits mitunter infolge chemischer Einwirkung der absorbierte Stoff aus dem Lösungsmittel überhaupt nicht mehr unverändert hergestellt werden kann, z. B. Alkohol aus Schwefelsäure. Es erscheint also zweckmäßiger, den flüchtigen Stoff direkt durch Kon-

densation zu gewinnen, indem man die Luft auf eine genügend tiefe Temperatur unterkühlt. Für die Wahl der Temperatur werden verschiedene Gesichtspunkte maßgebend sein. Ist man in der Lage, mit Umluftbetrieb zu arbeiten, also die Luft, welche aus den Kondensationsapparaten austritt, wieder in den Prozeß einzuführen, so wird man sich mit einer weniger tiefen Temperatur begnügen können. Man wird allerdings dann in der die Apparate verlassenden Luft infolge der noch nennenswerten Dampftension des flüchtigen Stoffes nicht unbeträchtliche Mengen an diesem Stoff vorfinden, die aber nicht verloren gehen, weil sie wieder in die Apparate eintreten. Ist man gezwungen, mit Abluft zu arbeiten, so muß man, um den flüchtigen Stoff möglichst restlos zu gewinnen, bis zu einer Temperatur heruntersteigen, bei welcher der Dampfdruck hinreichend klein, die abgehende Menge also zu vernachlässigen ist. Mit sinkender Temperatur steigt auch der Preis der Kalorie, man wird daher leicht einen wirtschaftlichen Optimalpunkt feststellen können.

Die Konzentration der flüchtigen Stoffe, um deren Niederschlagung es sich handelt, ist gewöhnlich nicht groß. Außerdem muß man, im Sinne des Vorerwähnten, in der Regel tiefe Temperaturen wählen. Dies sind aber die Bedingungen für die Entstehung disperser Systeme. Tatsächlich tritt die Erscheinung der Nebelbildung in chemischen Betrieben häufig ein und

erweist sich als sehr lästig. Trotzdem die Unterkühlung hinreichend weit getrieben wird und eine sehr bedeutende Uebersättigung vorhanden sein muß, scheidet sich keine Flüssigkeit ab und die dampfbeladene Luft passiert unverändert die Apparate. Ein Beispiel sei angeführt. Es handelte sich darum, aus einer Luft, die etwa 90 g Azeton per Kubikmeter enthielt, den flüchtigen Stoff möglichst vollständig zurückzugewinnen. Die Rechnung ergab, daß die Grenze der Wirtschaftlichkeit bei etwa -50°C liegen mußte, daß man also bis zu dieser Temperatur, es handelte sich um einen Abluftbetrieb, hinuntersteigen dürfe. Bei dieser Temperatur enthält die Luft etwa 9 g Azeton im Kubikmeter, die Uebersättigung ist also zehnfach. In einem kernfreien Medium beginnt die Ausscheidung des Kondensates bei einer vierfachen Uebersättigung, in kernreichem schon viel früher. Gewöhnliche Außenluft ist niemals kernfrei, aber selbst diesen ungünstigen Fall vorausgesetzt, sollte eine reichliche Ausscheidung zu erwarten sein. Tatsächlich tritt keine Abscheidung ein. Die Luft wird trüb, es bilden sich Nebel, die außerordentlich stabil sind und mit der Abluft die Apparate verlassen.

Die Nebelbildung bei der Unterkühlung solcher verdünnter Dämpfe stellt die Durchführung des Kondensations-Prozesses in Frage. Die Tröpfchen des Nebels sind so fein, daß sie sich sogleich, wenn die Temperatur steigt oder wenn die Luft ins Freie austritt, wieder auflösen, so daß die Luft klar wird und keine Abscheidung konstatiert werden kann. Die gewöhnlichen zur Niederschlagung von mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen angewendeten Mittel, z. B. der Stoßflächenabscheider, bleiben gegenüber den Nebeln wirkungslos, auch Filter, z. B. Metallsiebe, werden von den feinen Flüssigkeitströpfchen leicht passiert. Um die Nebel in eine dichtere Form zu bringen, kann man sich der Zentrifugalkraft bedienen. Wenn man Zeit hätte, den Nebel altern zu lassen, ließe sich dadurch einfach eine Vergrößerung der Tröpfchen und damit im Zusam-

menhang eine Ausscheidung der Flüssigkeit erreichen. Der Luftstrom in den Kühlapparaten hat jedoch eine große Geschwindigkeit, man kann daher nur Mittel anwenden, die keine nennenswerte Verzögerung des Luftstromes zur Folge haben. Wenn man den Luftstrom in kreisende Bewegung versetzt, bewirkt die Fliehkraft eine Verschiebung der feinen Flüssigkeitströpfchen gegen den äußeren Umfang des Wirbels. Dadurch tritt dort eine Erhöhung der Dichte, ein Wachstum größerer Teilchen auf Kosten kleiner und endlich Ausscheidung in flüssiger Form ein. Die Tropfen sammeln sich an der Gefäßwand, von wo sie in ein Reservoir abfließen. Um die Drehbewegung hervorzurufen, kann man sich eines mit rotierenden Flügeln versehenen Zentrifugalapparates bedienen, der die Luft ausschleudert. Solche Apparate haben gute Wirkung. Noch besser bewähren sich stillstehende Vorrichtungen, die aus einer konisch nach unten zulaufenden, immer enger sich windenden Rohrschnecke bestehen, durch welche die Luft von selbst ohne Zuhilfenahme beweglicher Teile in Wirbelbewegung versetzt wird. Um diesen Bewegungszustand hervorzurufen, bzw. um den Widerstand zu überwinden, ist es notwendig, einen gewissen Druck anzuwenden. Dieser Druck wirkt infolge der damit verbundenen Verdichtung fördernd auf die Abscheidung; sie beginnt, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit der Luft groß genug geworden ist. Man ist auf diese Weise in der Lage, die Luft praktisch vollkommen von den Flüssigkeitsnebeln zu befreien, wenn die Einrichtung den Anforderungen hinsichtlich der Dauer des Zentrifugierens und der Drehgeschwindigkeit entspricht.

In dem oben erwähnten Beispiel ist es gelungen, unter Einschaltung von feststehenden Zentrifugalabscheidern den Azetonnebel in Form eines Regens an den Wänden zur Abscheidung zu bringen und den Gehalt der die Apparate verlassenden Luft auf 10 — 11 g per Kubikmeter, also beinahe auf die theoretisch erreichbare Grenze herabzudrücken.

Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz.

Von Wa. Ostwald (Großbothen i. Sa.). (Eingegangen am 20. Februar 1920.)

Das Stokes'sche Gesetz¹⁾ besagt über die Steig- oder Sinkgeschwindigkeit disperser Teilchen, daß sie

1. proportional dem Quadrate des Teilchenradius,
2. proportional der Differenz der spezifischen

Gewichte von disperser Phase und Dispersionmittel,

¹⁾ Vgl. z. B. W. Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie, 5. Aufl., S. 522 oder G. Wiegner, Boden und Bodenbildung, 1918, S. 66.

3. umgekehrt proportional der inneren Reibung des Dispersionsmittels ist.

Bedeutet:

v = Steig- oder Sinkgeschwindigkeit in cm/sek.,

g = Schwerkraft = 981 Dynen,

r = $d/2$ = Teilchenradius in cm,

ΔD = Differenz der spezifischen Gewichte,

η = innere Reibung in absoluten Einheiten, = 0,0114 spez. Zähigkeit,

dann ist nach Stokes:

$$v = 2/9 \ g \ r^2 \frac{\Delta D}{\eta}. \quad (1)$$

Es ist bequem, neben der Sinkgeschwindigkeit v noch den Begriff der „Lebensdauer“ der Dispersion einzuführen, für den sich die in Sekunden gemessene Zeit für das Sinken um 1 cm, d. i. der reziproke Wert der Sinkgeschwindigkeit anbietet:

$$L = 1/v. \quad (2)$$

Ueberlegt man, daß bei einer Berechnung nach Stokes die Beschaffenheiten von disperser Phase und Dispersionsmittel, mithin ΔD und η gegeben zu sein pflegen, dann trifft unter dieser Voraussetzung die Gleichung zu:

$$L r^2 = r^2/v = \frac{9 \eta}{2 g \Delta D} = \text{Konst.} = F. \quad (3)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man für gegebene Verhältnisse die Stokes'sche Gleichung schon sehr viel bequemer benutzen, als in ihrer allgemeinen Form und sich z. B. mit leichter Mühe Kurvenblätter oder Funktionskalen herstellen, aus denen die Abhängigkeit ohne jede Rechenarbeit ersichtlich ist.

Bei der vielfältigen Anwendbarkeit der Stokes'schen Formel einerseits und ihrer rechnerischen Unbequemlichkeit andererseits wird ein Hilfsmittel bequem sein, für beliebige Stoffe die Formel ohne jede Rechnung benutzen zu können. Es ist dabei nur die trennende Kraft (Schwerkraft) konstant gesetzt worden, um unnötige Komplikation zu vermeiden. Wie nachstehend ersichtlich, würde ihre Einführung in die nachstehende Rechentafel bei Bedarf²⁾ keine ernste Schwierigkeit machen.

Da wir in der Stokes'schen Formel vier Variable haben, von denen jeweils drei unabhängig sind, so ist³⁾ die Funktion in einer

doppelten Fluchtlinientafel darstellbar. Zu diesem Zwecke muß sie in eine Form

$$f_1 + f_2 = F = f_3 + f_4 + \text{Konst.} \quad (4)$$

gebracht werden, was durch logarithmieren leicht geschieht:

$$\log v - 2 \log r = \log F = \log \Delta D - \log \eta + \log (2/9 g). \quad (5a)$$

$$\log L + 2 \log r = \log (-F) = \log \eta - \log \Delta D - \log (2/9 g). \quad (5b)$$

Beide Gleichungen ergeben identische Tafeln, nur ist bei 5a die v -Leiter gegenläufig zur L -Leiter in 5b. Im übrigen stellt die linke Hälfte der Gleichungen die Haupttafel dar, in der ein Drehpunkt auf der F -Leiter den geometrischen Ort aller Fluchtlinien darstellt, die auf der v - bzw. L - und der r -Leiter jeweils die zusammengehörigen Werte verbinden und ablesen lassen. Durch die gewählte Anordnung der Gleichungen ergibt sich F als die nützliche Konstante aus Gleichung (3). Die rechte Seite der Gleichungen bildet die Hilfstafel, die aus innerer Reibung und Dichtedifferenz durch Fluchtlinie denjenigen Punkt der F -Leiter zu finden gestattet, welcher den gegebenen Werten von ΔD und η — sowie der Konstanten $2/9 g$ — entspricht.

Zur Herstellung der Haupttafel haben wir zwei parallele Leitern für $2 \log r$ und für v bzw. L zu zeichnen, zwischen die als dritte Parallele die F -Leiter zu liegen kommt. Da ein sehr großes Zahlengebiet zu beherrschen ist und es auf die Bestimmung der Größenordnung mehr, als den Zahlenwert selbst, ankommt, wählen wir vorteilhaft sehr kurze logarithmische Skalen, die in größerer Zahl aneinandergereiht werden. Um das uns interessierende Zahlengebiet voll zu umschließen, wählen wir vorteilhaft für die r -Leiter noch den doppelten Maßstab, wie für die v -, L -Leiter. Nach der Modulformel rückt dadurch die F -Leiter in die Mitte der beiden anderen, da wir die von der Potenz herrührende Verdoppelung des $\log r$ durch die Verdoppelung des r -Leiter-Maßstabes wettmachen:

$$\text{Entf.}_1 : \text{Entf.}_2 = x - \frac{M_1}{M_2} = \frac{M}{2 M/2} = \frac{1}{1}. \quad (6)$$

Der Teilungsmodul ergibt sich zu $1/2$ nach der bekannten Formel:

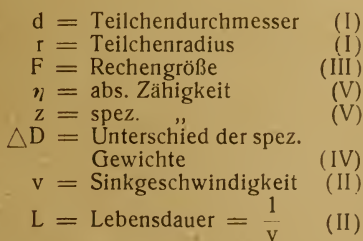
$$M_3 = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{1 \cdot 1}{1 + 1} = 1/2. \quad (7)$$

Die F -Leiter ist also logarithmisch im halben Maßstabe auszuführen.

²⁾ Z. B. beim Zentrifugieren.

³⁾ Vgl. z. B. Runge, Graphische Methoden, S. 91 ff. und Pirani, Graphische Darstellung, S. 108 ff.

Von Wa. Ostwald



Beispiel:
gegeben: $\Delta D = 1,0$; $\eta = 1,0$
gefunden: Für $\begin{matrix} d & L \\ 0,2 \text{ cm} & \frac{1}{2} \text{ sec.} \\ 0,2 \text{ mm} & 1 \text{ min.} \\ 2 \mu & \text{einige Tage} \end{matrix}$ $\begin{matrix} d & L \\ 20 \mu\mu & 1 \text{ Jahr.} \\ 2 \mu\mu & \text{sehr groß} \end{matrix}$

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Nach sinngemäßer Bezifferung ergibt die so entstandene Haupttafel den Inhalt von Gleichung (3), d. h. man kann bei (durch Festlegung von η und ΔD gegebener Konstanten durch Drehung eines angelegten Lineals um den so bestimmten Punkt der F-Leiter auf den r und v, L-Leitern die einander zugeordneten Werte ablesen. Vorteilhaft stattet man hierbei die L-Leiter noch mit einer überlagerten Teilung aus, aus der die Lebensdauern auch nach Minuten, Stunden, Tagen, Monaten, Jahren und Jahrhunderten abzulesen sind. Ebenso kann man an der r-Leiter die Teilchengröße d direkt ablesbar machen.

In gleich einfacher Weise entsteht die Nebentafel zur F-Leiter für die rechte Seite der Gleichungen (5). Wählen wir, was vorteilhaft ist, für die ΔD -Leiter den gleichen Maßstab, wie er sich für die F-Leiter ergab, dann fällt (s. o.) die η -Leiter wieder in die Mitte und hat wieder den halben Maßstab. Entsprechend dem geringeren Umfange des benötigten Zahlengebietes sind ΔD - und η -Leiter nur kurz gehalten. An der η -Leiter ist auch die spezifische Zähigkeit ablesbar.

Die Benutzung der so entstandenen Tafel richtet sich nach dem Anwendungszweck. In der Regel wird man wie folgt verfahren:

Man sucht die gegebenen Werte für ΔD und η auf, verbindet sie durch ein Lineal und

findet so den zugehörigen F-Punkt. Nun legt man an diesen das Lineal an und kann dann wunschweise ablesen, welche Lebensdauer einer beliebigen gegebenen Teilchengröße entspricht, bei welcher Teilchengröße eine gegebene Dispersion haltbar wird u. s. f.

Die Tafel enthält durchaus nichts grundsätzlich Neues, sondern stellt nur einen Rechenbehelf dar, um die Rechenschwierigkeiten halber viel zu wenig benutzte Stokes'sche Formel allgemeinem Gebrauche zugänglich zu machen.

Eingezeichnet ist folgendes Beispiel:

Gegeben:

Unterschied der spezifischen Gewichte:

$$2,3 - 1,3 = 1,0, \Delta D = 1,0.$$

Innere Reibung:

$$\eta = 1,0.$$

$$[z (= 90)].$$

Gefunden:

$$[F (= 0,005)].$$

Hiernach ist für:

r oder d	v	bzw.	L
	ca.		ca.
0,1 cm	0,2 cm	2 m/sek.	,5"
0,01 cm	0,02 cm	0,02 m/sek.	1 min.
1,0 μ	2,0 μ	0,02 μ /sek.	14 Tage
0,01 μ	0,02 μ	0,002 $\mu\mu$ /sek.	5 Jahrhunderte
1,0 $\mu\mu$	2,0 $\mu\mu$	sehr klein	sehr groß.

Ueber schlauchförmige rhythmische Rosterscheinungen in einem Meteoreisen vom Cañon Diablo.

Von K. Endell (Berlin).

(Eingegangen am 27. Januar 1920.)

In seinem Buch „Geologische Diffusionen“ weist R. E. Liesegang¹⁾ verschiedentlich auf die Wichtigkeit der Annahme fester Diffusionsbahnen für die Entstehung „schalig-disperser Systeme“ hin. Als ein charakteristisches Beispiel werden dort die Erzscläuche im Kalkstein bei Pitkäranta am Ladogasee erwähnt.

Durch Zufall fand ich der Form nach ähnliche Rostbildungen in einem Meteoreisen vom Cañon Diablo, das mir Herr Professor Joh. Königsberger als Studienobjekt für die optische Untersuchung von Metallegierungen nach seiner Methode²⁾ liebenswürdiger Weise

¹⁾ R. E. Liesegang, Geologische Diffusionen (Dresden 1913) und Ueber schalig-disperse Systeme (Koll.-Zeitschr. 12, 74 und 269, 1913).

²⁾ Joh. Königsberger, Centralbl. f. Min. 1908, 565, 597, und 1909, 245.

überlassen hatte. Als Beispiele von Diffusionsvorgängen in einem festen kristallisierten Medium scheinen sie mir einer kurzen Beschreibung wert.

Das Meteoreisen hatte einige Jahre in Watte verpackt gelegen, so daß das Rosten nur sehr langsam vorrücken konnte. Diesem Umstand ist es wohl auch zu verdanken, daß rhythmische Bildungen entstanden sind.

In Fig. 1 ist ein derartiges Gebilde in 20 facher Vergrößerung wiedergegeben. Fig. 2 zeigt das obere Ende in 40 facher Vergrößerung. Das Meteoreisen, das zur Erkennung anisotroper Bestandteile auf Hochglanz poliert war, hatte randlich raue Bruchflächen, von denen aus sich die Rostschläuche gewissermaßen ins Eisen eingefressen haben. Sie sind von dunkelbrauner Farbe und lassen auf Grund der verschiedenen

Reflexion ihre schalig-disperse Struktur gut erkennen.

Daß diese Rosterscheinungen nicht etwa durch bestimmte Gefügebestandteile des Meteor-eisens in ihrer Richtung beeinflusst waren, ergab die Untersuchung des geätzten Schliffs. Die sehr rasch vor sich gehende Aetzung geschah eine Minute lang in verdünnter, wässriger Salpetersäure, wodurch freilich die rhythmischen Figuren teilweise zerstört wurden. Aus Fig. 3 ist deutlich zu ersehen, daß die Rostfiguren die körnig-flittrige Grundmasse des Meteor-eisens völlig willkürlich durchsetzen. Diese besitzt Fetzenstruktur, die, wie die Untersuchungen von F. Berwerth³⁾, sowie F. Rinne und H. E. Boeke⁴⁾ zeigten, aus den für viele Meteor-eisen charakteristischen Kamazitstreifen durch



Fig. 1

Schlauchförmige rhythmische Rostfigur in poliertem Meteoreisen (20×)

Erhitzung entstehen kann. In dieser Eisen-nickellegierung wurden ferner Ausscheidungen, z. T. mit Eutektoidstruktur sowie Eisensulfideinschlüsse, beobachtet.

Das untersuchte Stück stammt vielleicht von dem Eisenkern der Eisenoxyd-Schalenkugeln, die G. P. Merrill und W. Tassin⁵⁾ vom Cañon Diablo beschreiben. Auch sie konstatierten darin das Fehlen breiter Kamazitstreifen und einen größeren Gehalt an Eisenchlorid und Eisenphosphid, der die leichte Oxydierbarkeit bedingt, während das normale Eisen sehr widerstandsfähig ist. Die dort beschriebenen

³⁾ F. Berwerth, S.B. Akad. Wiss. Wien 114 [I], 343 (1905).

⁴⁾ F. Rinne und H. E. Boeke, N. Jahrb. Min. Festband 1907, 227.

⁵⁾ G. P. Merrill und W. Tassin, Smiths Misc. Coll. [4] 50, 203 (1907), ref. N. Jahrb. Min. 1909 [I], 354.

Schalenkugeln, die aus Brauneisen und Hämatit bestehen, entsprechen im großen vielleicht den mikroskopischen Rosterscheinungen.

Unter Zugrundelegung der elektrolytischen Rosttheorie des Eisens und der von R. E. Liesegang begründeten Theorie der Uebersättigung und Keimisolierung zur Erklärung der Rhythmogenie kann man sich die Rostfiguren folgendermaßen entstanden denken. Zunächst sei kurz der Rostvorgang als solcher im Sinne jener Theorie erläutert.

Die von Withney⁶⁾ begründete, von W. H. Walker⁷⁾, A. S. Cushmann⁸⁾ und andern weiter ausgebaute elektrolytische Theorie ist kurz folgende. Bedeckt sich Eisen mit einer Wasserhaut bzw. mit feuchter Luft, so entsteht, wie stets bei Berührung eines Metalls mit einer



Fig. 2

Oberer Teil von Fig. 1 (40×)

leitenden Lösung, eine elektrische Spannungsdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung. Das Eisen geht dabei in Form von Ferroionen in Lösung, während H-Ionen aus dem schwach dissoziierten Wasser abgespalten werden. Die Kohlensäure der Luft wirkt wie jede andere Säure beschleunigend, da sie den Gehalt des Wassers an H-Ionen erhöht. Zwischen Eisen und Flüssigkeit findet dann ein Austausch elektrischer Ladungen statt. Wo die Eisenionen sich bilden, wird positive Elektrizität vom Eisen zur Lösung geführt und wo die H-Ionen sich abscheiden und entladen, wird sie umgekehrt von der Lösung zum Eisen befördert.

⁶⁾ Ch. Withney, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 394 (1903).

⁷⁾ W. H. Walker, Journ. Amer. Chem. 29, 1251 (1907) und Metallurgie 1909, 338.

⁸⁾ A. S. Cushman, Journ. Iron-Steel Inst. 1909, 33.

Innerhalb des Metalls und der Flüssigkeit gleichen sich die Strömungen aus und es entsteht ein elektrischer Kreisstrom, der Lokalstrom. Spannungsunterschiede infolge von Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung oder der Struktur der Oberfläche des Eisens begünstigen den Auflösungs-vorgang. Damit aus dem elektrolytisch gelösten zweiwertigen Eisen der dreiwertige Rost, Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat entsteht, muß es erst durch den in der feuchten Schicht enthaltenen Sauerstoff der Luft oxydiert werden. Der freiwerdende Wasserstoff wird wahrscheinlich zu Luft oxydiert. Ist erst einmal Rost gebildet, so dient dieser als Sauerstoffüberträger, der auch an seiner großen Oberfläche O adsorbiert. Die Geschwindigkeit der Rostbildung entspricht der Auflösungs-geschwindigkeit des Eisens, also der Stärke des Lokalstroms.

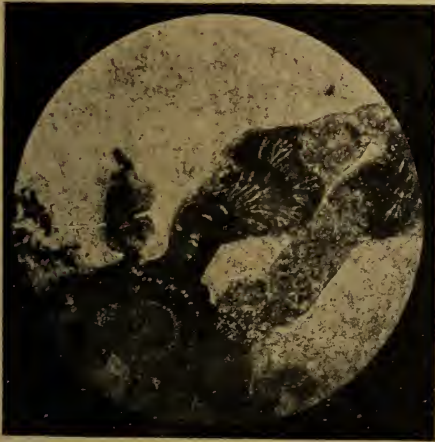


Fig. 3

Mit verd. Salpetersäure geätzter Schliff (40fache Vergr.). Die Rostfiguren durchsetzen willkürlich die körnig-flüßtrige Grundmasse.

Im vorliegenden Meteoreisen begünstigen die vorhandenen Beimengungen, wie Sulfide, Phosphide usw. die Rostbildung. Bezüglich dieser Beimengungen ist das Eisen, wie J. W. Cobb⁹⁾ experimentell nachwies, elektrisch positiv und geht in Lösung, während die Beimengungen ungelöst bleiben. Durch chemische und mikroskopische Beobachtungen konnte der Nachweis erbracht werden, daß Eisen beim Kontakt mit diesen Stoffen, zu denen auch der neugebildete Rost zu rechnen wäre, in Gegenwart einer

elektrisch leitenden Flüssigkeit in Lösung geht. Und zwar ist dieser Auflösungs-vorgang mehr von der Qualität und Verteilung der Beimengungen als von ihrer Quantität abhängig. So widersteht ein möglichst homogenes, wenn auch chemisch ziemlich unreines, Eisen der Korrosion viel besser, als ein chemisch reineres Material mit stark inhomogener Struktur. Nach diesen Beobachtungen Cobb's ist es klar, daß die Fetzenstruktur des Meteoreisens infolge der vielen Zentren und der dadurch bedingten (beim Kontakt mit Eisensulfid und -phosphid besonders starken) Lokalströme den Rostvorgang beschleunigen.

Der Rhythmus der Rostfiguren läßt sich durch Uebersättigung und Keimisolierung erklären. Als Ausgangspunkt diene bereits vorhandener Rost am rauhen, nicht polierten Rand des Stückes. Durch Lokalstrombildung geht Eisen in Form von Ferroionen in Lösung. Das durch Luftzutritt oxydierte Eisen bleibt bis zur Erreichung der metastabilen Grenze gelöst, fällt nach deren Ueberschreitung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus und lagert sich an Ort und Stelle als Rost ab. Infolge der Starrheit des Mediums, in dem sich der Vorgang abspielt, und des geringen Lösungsmittels, werden die Rostkeime isoliert, so daß von neuem Uebersättigung eintreten kann. Die zunächst gebildete Rostschicht bedingt weitere Auflösung von Eisen, das sich in gewisser Entfernung annähernd konzentrisch abgelagert u. s. f. Der dazwischen liegende Raum wird wohl erst nachträglich von strahligem Eisenoxyd ausgefüllt. Auf jeden Fall ist der Rost in den rhythmischen Zonen sehr viel dichter als in den Zwischenräumen. Die schlauchförmige Gestalt ist wahrscheinlich dadurch ermöglicht worden, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens, also auch die Rostbildungsgeschwindigkeit beim Kontakt des Eisens mit bereits vorhandenem Rost größer ist als mit Beimengungen. Wenigstens gingen sämtliche derartigen Gebilde von bereits randlich vorhandenem Rost aus.

Sogenannte Jahresringe in einem Bleirohr, das 24 Jahre 1 m tief in der Erde gelegen hatte, die E. J. Kohlmeyer¹⁰⁾ beschrieben hatte, bringt R. E. Liesegang gleichfalls mit rhythmischen Fällungen und Diffusionsvorgängen in Zusammenhang. Wahrscheinlich spielt ein intermediärer elektrolytischer Lösungsvorgang auch in diesem Fall eine Rolle.

Berlin 1914.

Eisenhüttenmännisches Laboratorium
der Technischen Hochschule.

⁹⁾ J. W. Cobb; Journ. Iron-Steel Inst. 1911, 170. In Fig. 9 dieser Abhandlung sind rhythmische Fällungen abgebildet, die von Eisenphosphid ausgehend auf der Eisenoberfläche entstanden sind.

¹⁰⁾ J. Kohlmeyer, Chem.-Ztg. 1912, 993.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Scheringa, K., Ueber die Adsorption von Wasserdampf und Gasen durch Glas, und die dadurch verursachten Wäagefehler. (Pharm. Zentralhalle 60, 591, 1919.)

Glas adsorbiert H_2O , offenbar weil es hygroskopisch ist. Pt-Blech und reiner Quarz nicht. Schellack ist wegen seiner H_2O -Adsorption nicht geeignet zum Ueberziehen feiner Wagen.

Durch echte Adsorption von Gasen ist bei den gebräuchlichen Stoffen kein Wäagefehler zu erwarten.

R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Foster, A. W., Periodische Fällungen. (Transact. of the Roy. Soc. of Canada [III] 12, 55, 1918.)

Beim ersten Versuch traten scharfe Ringe auf beim Eindiffundieren eines $AgNO_3$ -Tropfens in eine kaliumchromathaltige Gelatineschicht. Bei einem zweiten Versuch wurde der Gallerte außerdem etwas (nach Bredig elektrisch hergestelltes) Kupferhydrosol zugesetzt. Das Resultat war nicht verschieden vom ersten. Stand aber letztere Mischung vor dem Aufguß auf die Glasplatte einige Stunden, so blieb nachher die Ringbildung vollkommen aus. Das Silberchromat war dann punktförmig zerstreut über die ganze Fläche. — Erklärung: Das positiv geladene Kupfer adsorbiert auch innerhalb der Gelatinelösung die negativ geladenen Chromationen. Dazu ist allerdings einige Zeit nötig.

R. E. Lg.

Foster, A. W., Der Einfluß von Chlor auf die periodische Fällung. (Journ. of Physic. Chem. 23, 645, 1919.)

Spuren von Kalziumhypochlorit zur kaliumchromathaltigen Gelatine veranlassen, daß sich beim Eindringen eines $AgNO_3$ -Tropfens in die daraus gebildete Gallertschicht jeder der (ohne diesen Zusatz einfachen Silberchromat-) Ringe zusammensetzt aus einer Vielheit von Einzelringen. Wartet man mit dem Aufsetzen des $AgNO_3$ -Tropfens auf eine solche Gallertschicht einige Zeit, so wird diese Wirkung stärker, als wenn man den Tropfen gleich nach dem Erstarren der Schicht aufsetzt. — $AgNO_3$, welches in eine NaCl-haltige Gelatinegallerte eindiffundiert, gibt breitere Ringe, wenn diese Schicht etwas gealtert ist. — Auch in hypochlorithaltiger Agar-Gallerte kann man mit $AgNO_3$ feine Bänderungen erzeugen. — Die Verfasserin verlangt, daß man bei den Theorien der Ringbildung unbedingte Rücksicht nehme auf den Zustand der Gallerte.

R. E. Lg.

Rothlin, E., Ueber die Methodik der Viskositätsbestimmung bei organischen Kolloiden. (Biochem. Zeitschr. 98, 34, 1919.)

Ein Ueberblick der bisher geübten Methodik und der damit gewonnenen Resultate der Viskositätsbestimmung bei kolloiden Lösungen. Meist hatte man sie mit dem Viskosimeter von Wi. Ostwald nur vorgenommen mit dem von der Flüssigkeitssäule selbst erzeugten Druck. Variationen des Druckgefälles bzw. der Durchflußgeschwindigkeiten fehlten, und damit auch der Nachweis des Verhaltens der Produkte $p \cdot t$ (Druck mal Ausflußzeit). Unberechtigterweise wurde

die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes für die untersuchten kolloiden Lösungen vorausgesetzt. Das Resultat der Messungen wurde meist als innere Reibung bezeichnet, was physikalisch nur zulässig ist, wenn das allgemeine Strömungsgesetz Anwendung findet.

Auf Grund seiner Versuche, namentlich mit dem Heß'schen Viskosimeter, kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: Die Dämpfungsmethode ergibt bei der Bestimmung der inneren Reibung speziell bei hydrophilen gallertbildenden Kolloiden unregelmäßigere Resultate als die Transpirationsmethode.

Beim Strömen durch kapillare Röhren verhalten sich die verschiedenen hydrophilen Emulsionskolloide prinzipiell verschieden: Kasein, Gummiarabikum folgen dem allgemeinen Strömungsgesetz. Besonders die gallertbildenden Emulseide zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. Zu letzteren gehören Gelatine, Eierklar, unlösliche Stärke, Agar, Seife. Die Abweichung vom Poiseuille'schen Strömungsgesetz macht sich mit abnehmendem Druckgefälle immer stärker bemerkbar: Die relativen Werte des Strömungswiderstandes, bzw. die Produktenzahlen $p \cdot t$ bleiben nicht konstant, sondern wachsen progressiv mit der Abnahme des Druckgefälles bzw. der Durchflußgeschwindigkeit (infolge einer Disproportionalität zwischen dem treibenden Druck und dem Strömungswiderstand).

Bei diesen Emulsoiden lassen sich regelmäßig zwei Druckgebiete mit verschiedenen Strömungsverhältnissen unterscheiden. In einem „oberen“ Druckbereich hat das Poiseuille'sche Strömungsgesetz entweder volle oder relative Gültigkeit. Hier arbeitet man unter optimalen Messungsverhältnissen für die Bestimmung der inneren Reibung. In einem „unteren“ bzw. „kritischen“ Druckgebiet hat dieses Gesetz keine Gültigkeit. Exakte Messungen sind hier nicht mehr möglich.

Zur Erklärung dieses Verhaltens gewisser hydrophiler Kolloide nimmt Rothlin das Vorhandensein von elastischen bzw. Kohäsionskräften an, die den relativen Strömungswiderstand vor allem bei niederem Druckgefälle stark erhöhen. Die Verschiebungselastizität ist eine Eigenschaft, die den gallertbildenden Kolloiden eigen und für den festen Aggregatzustand charakteristisch ist.

Demnach mißt die Viskosimetrie bei den genannten gallertbildenden Kolloiden je nach der angewandten Methodik Widerstandskräfte, die nur im „oberen“ Druckgebiet allein auf Reibungskräfte zu beziehen sind, im „unteren“ Druckgebiete besteht der Strömungswiderstand aus Reibungs- plus Kohäsionskräften.

R. E. Lg.

Ruoss, Ueber kolloides Kupferoxydul. (Zeitschr. f. anal. Chem. 58, 193, 1919.)

1 ccm Fehling'sche Lösung, 0,5 ccm Dextroselösung, 1,5 ccm Nachturin einer gesunden Person und 7 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt und durch ein Doppelfilter filtriert. Man erhält eine im durchgehenden Licht feurig rote Lösung von kolloidem Kupferoxydul.

R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Pincussohn, L., Ueber Ammoniakbestimmung im Harn. (Biochem. Zeitschr. 99, 267, 1919.)

Richter-Quittner fand, daß je nach dem Enteiweißungsverfahren die Werte für den inkoagulablen Stickstoff (des Harns) differieren. Das ist verständlich, weil es sich um kolloidchemische Erscheinungen handelt, welche je nach den Bedingungen verschieden verlaufen können. So können unerwünschte Adsorptionserscheinungen eintreten oder Einschließungen inkoagulablen N in das Präzipitat. Unterschiede auch bei Anwendung des gleichen Flockungsmittels unter verschiedenen Bedingungen. Auch das Dialysierverfahren liefert keine absolut richtigen Werte. Bei den meisten Verfahren werden aber vergleichbare Werte genügen, die den absoluten möglichst angenähert sind. Die Eisenmethode gewährleistet solche, vorausgesetzt, daß man bei allen Versuchen die gleichen Bedingungen innehält. R. E. Lg.

Richter-Quittner, M., **Zur Methodik der chemischen Blutanalyse, II. Vergleich zwischen Makro- und Mikroverfahren.** (Biochem. Zeitschr. 96, 92, 1919.)

Das mit 1—3 Tropfen Blut durchgeführte Mikroverfahren von Bang kann keine einwandfreien Resultate geben. Das Blut ist eine kolloide Lösung. Aus diesem Grund kann nicht ein Tropfen vollkommen identisch mit dem anderen sein. Allermindestens wird man deshalb 2—3 ccm verwenden müssen.

Eine Enteiweißung durch Adsorption des Eiweißes auf dem Filtrierpapier hält Verfasser für sehr unsicher. Bei der Mikro-Rest-N-Bestimmung verwendet er deshalb die Dialyse durch Dialysierhüllen von Schleicher & Schüll. (Anlehnung an das Prinzip von Abderhalden.) Zur Verhinderung eines Diffusibelwerdens des Eiweißes durch Abbau ist steriles Arbeiten nötig. Der gesamte nichtkoagulable N des Bluts, erweist sich als zu den diffusiblen Stoffen gehörig. R. E. Lg.

Wagner, H., **Ueber die Analyse von Farblacken und Farbgemischen.** (Farben-Ztg. 24, 1550, 1595 u. 1643, 1919.)

Von Interesse für die Kolloidchemie ist besonders die hier gegebene Zusammenstellung der für die verschiedenen Zwecke verwendeten Anreibemittel und deren Analyse. Es muß auf das Original verwiesen werden. [Der Satz: „Mit Alkohol fallen nicht aus: Kasein, Leim, Gelatine, Fettstoffe“ dürfte nicht ganz richtig sein. Ref.] R. E. Lg.

Windisch, W., und W. Dietrich, **Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator, I. Aziditätsbestimmungen mit den Homologen der Fettsäurereihe.** (Biochem. Zeitschr. 97, 135, 1919.)

Eine Aziditätsbestimmung von J. Traube beruhte darauf, daß er eine stärker kapillarinaktive Säure zu dem kapillarinaktiven Salz einer kapillaraktiven Säure setzte. Die durch Freiwerden der letzteren bewirkte Oberflächenspannungsverminderung macht die Bestimmung der Menge der stärkeren Säure möglich.

Als solchen Kapillar-Indikator hatte Traube das Natriumisovalerianat verwendet. Die vorliegenden Versuche zeigen die Verwendbarkeit der Salze der Glieder der höheren Fettsäurereihe von C_9 bis C_{11} . Die Oberflächenspannung vermindert sich bei diesem Anstieg in der homologen Reihe entsprechend der Traube'schen Regel. Im Umschlagbereich des Lackmus und Neutralrot ist hier die Empfindlichkeit die gleiche wie bei den Farbindikatoren.

Dem Vorteil der Verwendbarkeit bei Lösungen mit Eigenfärbung steht der Nachteil gegenüber, daß eine Eigenoberflächenaktivität z. B. von physiologischen Flüssigkeiten diese Titration stören muß. Aber durch

Ultrafiltration wird man wahrscheinlich die oberflächenaktiven Stoffe daraus entfernen können. Denn diese sind in der Hauptsache hochmolekulare kolloide Eiweißabbauprodukte wie Albumosen und Peptone.

Mit den angegebenen Fettsäuren als Indikator ließ sich eine Stufentitration durchführen, welche gestattete, freie Säure neben primärem Phosphat in Lösungen zu bestimmen. R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Clark, J. D., u. P. L. Menaul, **Die Rolle der kolloiden Wanderung in Erzlagernstätten.** (Econ. Geol. 11, 37, 1916.)

Fein gepulverte sulfidische Erze wurden mit $\frac{n}{100}$ KOH bedeckt und dann über zwei Monate lang H_2S hindurchgeleitet. Schon nach einer Woche begann ein Wolkigwerden der Flüssigkeit. Es wird hier das als kolloidgeföst bezeichnet, was sich nach kräftigem Schütteln und 5 Minuten langem Stehen noch nicht abgesetzt hatte. Das können beträchtliche Mengen sein: Bei Kupferindig 29 Proz., Realgar 25, Enargit 22, Pyrit 20, Bornit 4 Proz., dagegen bei Argentit und Proustite 0. Beim Entweichen des H_2S fallen die Erze wieder aus.

In derartig entstehende Suspensionen [Haben sich daneben nicht vielleicht auch echtgelöste Hydrosulfide gebildet? Ref.] wurde bei weiteren Versuchen gleich anfangs ein 1 g schweres Stückchen geglähte Tonerde oder Kalkstein gebracht: Eingehängt in den oberen Teil der Flüssigkeit. Nach Schluß des Versuchs wurde festgestellt, wieviel von dem dispers gewordenen Erzmaterial diesem adhäsierte. Die Resultate einer einmaligen [wahrscheinlich großen Zufälligkeiten unterworfenen] Versuchsreihe sind in Tabellen zusammengestellt. Es adhäsierten z. B.

	an der Tonerde,	am Kalkstein
von Pyrit	0,0232 g	0,0100 g
„ Kupferindig	0,0280 „	0,0140 „
„ Kupferglanz	0,0130 „	0,0068 „
„ Enargit	0,0253 „	0,0135 „
„ Bleiglanz	0,0121 „	0,0068 „

Die geringere Wirkung des Kalksteins wird darauf zurückgeführt, daß unter dem Einfluß des H_2S etwas Kalksalz in Lösung ging und dieses die Peptisation des Erzes verminderte.

Aus den Versuchen wird geschlossen: „Wenn derartige kolloide Lösungen dieser Mineralien (in der Natur) in Kontakt kommen mit kalkigem oder tonigem Material, so fallen die Mineralien aus.“ Komplizierte chemische Reaktionen seien also zur Erklärung derartiger metasomatischer Vorgänge nicht nötig. [Einen Ersatz unter Pseudomorphosenbildung vermag diese Ausflockungstheorie nicht zu erklären. Ref.] R. E. Lg.

Davis, N. B., **Imprägnationen von feuerfesten Steinen mit Oxyden und Sulfiden von Metallen.** (Econ. Geol. 10, 663, 1915.)

Nachweis, daß die Wandgesteine der Schmelzöfen durchdrungen werden können von den Sulfiden des Kupfers und Bleis, von metallischem Zink und Zinkoxyd. R. E. Lg.

Fermor, L. L., **Aluminiumhydrat in den Bauxitlagern von Arkansas.** (Econ. Geol. 11, 686, 1916.)

Den Beweis von Vorhandensein von $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ in den Bauxitlagern von Arkansas hat Wysor doch nicht erbracht.

E. T. Wherry hat vorgeschlagen, ein k - vor den Namen der kristallinen Form eines Minerals zu setzen, wenn es einmal in kolloider Form auftritt. So würde man vom amorphen $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ von k -Gibbsit, beim amorphen $Al_2O_3 \cdot H_2O$ von K -Diaspor sprechen. Die Bezeichnung k -Bauxit für $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ist dagegen unangebracht. Denn die Existenz weder des kristallinen noch des amorphen Minerals von dieser Zusammensetzung ist erwiesen. R. E. Lg.

Hayes, A. O., **Wabana-Eisenerze von Neufundland.** (Geol. Survey Mem. 78, Nr. 66, Geol. Ser. 1915.)

Hauptsächlich Oolithe aus aufeinanderfolgenden Lagen von Hämatit und Chamosit ($H_6Fe_3Al_2Si_2O_{13}$). Deren Entstehung wird auf die Mitwirkung von Algen (oder Eisenbakterien) zurückgeführt. R. E. Lg.

Harder, E. C., **Wabana-Eisenerze von Neufundland.** (Econom. Geol. 11, 95, 1916.)

Zu der gleichnamigen Arbeit von Hayes: Es ist zu bezweifeln, daß Eisenhydroxyd oder irgendein anderes Eisensalz mit Ausnahme des Sulfids bei Anwesenheit größerer Menge verwesender organischer Materie gefällt werden könne. Die entstehende CO_2 müßte sie in Lösung halten. Eisenbakterien werden aber bei der Fällung eine große Rolle spielen. R. E. Lg.

Hunt, W. F., **Der Ursprung der Schwefellager von Sizilien.** (Econom. Geol. 10, 543, 1915.)

Aufeinanderfolgende Bänder von Schwefel in Kalkstein werden erklärt durch abwechselnden Absatz des unter dem Einfluß von Schwefelbakterien aus der Gipslösung eines Gewässers entstehenden Schwefel und dem Kalziumkarbonat. R. E. Lg.

Lindgren, W., **Vorgänge der Mineralisation und Anreicherung im Tintic-Minendistrikt.** (Econom. Geol. 10, 225, 1915.)

Sehr feine rhythmische Bänderungen von Bleiglanz und Zinkblende in einem aus Chalzedonsphäroliten und Quarzkristallen bestehenden Medium. Es wird angenommen, daß Kalk oder Dolomit durch kolloide Kieselsäure verdrängt ist. Diese kristallisierte später zu Chalzedon und Quarz. Dadurch Kontraktionen. Die Hohlräume wurden wieder mit kolloider Kieselsäure ausgefüllt, welche später zu Quarz kristallisierte. Während der Gallertform der Kieselsäure wurden die Sulfide rhythmisch gefällt. R. E. Lg.

Mabery, Ch. F., **Die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung von Petroleum zu seiner Entstehung und seinem geologischen Vorkommen.** (Econom. Geol. 11, 511, 1916.)

Auch nach den Versuchen von S. T. Day mit Filtration durch Fullererde ist es wahrscheinlich, daß sich im Erdboden die schwereren und leichteren Petroleumarten bei ihrer Wanderung durch Filtration getrennt haben. R. E. Lg.

Mead, W. J., **Vorkommen und Entstehung der Bauxitlager von Arkansas.** (Econom. Geol. 10, 28, 1915.)

Die für Bauxit überhaupt so häufige oolithische Struktur entsteht wahrscheinlich nach Art der Kontraktionen. R. E. Lg.

Moore, E. S., **Beobachtungen über die Geologie der Broken-Hill-Lagerstätten, Neusüdwaes.** (Econom. Geol. 11, 327, 1916.)

In der Oxydationszone ist das Zinkerz leichter löslich als das Bleierz. Die Lösung des ersteren ist namentlich durch Kapillarkräfte aufgestiegen. R. E. Lg.

Spurr, J. E., **Beziehung der Erzlagerstättenbildung zur Faltung.** (Econom. Geol. 11, 601, 1916.)

„Wenn Erzlagerstättenbildung ein universeller Prozeß ist, weshalb finden wir dann nicht überall solche?“ Anführung von Beispielen einer Vorliebe zu gewissen Stellen, die leicht gefaltet sind. [Wahrscheinlich ist der durch die Faltung veränderte Dispersitätsgrad maßgebend: In einem leicht zerbröckelten Dolomit sind offene Wege geschaffen. Wird dagegen die Dispersität des Dolomits eine sehr hohe, so verstopfen sich die offenen Bahnen wieder mehr. Erzlager finden sich in ersterem häufiger als in letzterem. Ref.] R. E. Lg.

Winter, H., **Die Streifenkohle.** (Glückauf 55, 545, 1919.)

Die in ihr abwechselnden Lagen von Matt- und Glanzkohle entstehen durch abwechselnden Absatz von Wasserorganismen (Sapropelit) und von Landpflanzen (Humit). Bei der chemischen und mikroskopischen Untersuchung der Mattkohle zeigte sich deutlich der kolloide Zustand der ehemaligen Faulgallerte. R. E. Lg.

Wysor, D. C., **Aluminiumhydrat in den Bauxitlagern von Arkansas.** (Econom. Geol. 11, 42, 1916.)

Gibbsit findet sich dort in allen Lagerstättentypen. Er wurde zuerst gebildet. Bauxit und Diaspor treten dort nur in oolithischer Form auf. R. E. Lg.

Young, S. W., u. N. P. Moore, **Laboratoriumsuntersuchungen über sekundäre Sulfiderzanreicherung. I. Die Kupfersulfide u. Schwefelwasserstoff.** (Econom. Geol. 11, 349, 1916.)

In konzentrierten (sauren oder alkalischen) Lösungen von H_2S bei 30° bleibt die weiße Form des Kupferglanzes (Cu_2S) unverändert. Die blaue Modifikation geht dagegen (besonders bei saurer Reaktion) in eine kolloide Lösung über. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Bauer, J., **Ueber die Volumveränderungen menschlicher Erythrozyten in hypertonschen Kochsalzlösungen.** (Biochem. Zeitschr. 96, 86, 1919.)

Ungewaschene menschliche Erythrozyten haben in 1,0prozentiger NaCl-Lösung regelmäßig ein größeres Volumen als in 0,95prozentiger. Die Erklärung steht noch aus. R. E. Lg.

Boas, F., **Ueber Pilzkolonien mit spiraligem Wachstum.** (Centralbl. f. Bakt. usw. [II] 49, Nr. 14, 1919.)

Manche Kulturen von Oidium lactis, auf Würzelatine und andere Pilzkulturen zeigen ebenfalls Andeutungen des von E. Pringsheim beobachteten spiraligen Wachstums.

Die Orte des Zusammenstoßes zweier Kulturen des Oidium sind pilzfrei, im Gegensatz zu dem Ineinanderhineinwachsen verschiedener Kulturen. Boas glaubt, die Erscheinung vermöge vielleicht einen Aufschluß auf verwandtschaftliche Beziehung zu geben. [Die Erscheinung ist dadurch bedingt, daß die löslichen Nährstoffe in der Gallerte den Kolonien entgegendifundieren. Vgl. R. E. Liesegang, Arch. f. Entwicklungsmech. d. Org. 32, 661, 1911. Nur die gleiche Nährstoffe verbrauchenden Pilze werden jene Höfe ausbilden. Ref.] R. E. Lg.

Chambers, R., **Änderungen in der Konsistenz des Protoplasmas und ihre Beziehungen zur Zellteilung.** (Journ. of General Physiol. 2, 49, 1919.)

E. Albrecht (SB. d. Ges. Morph. 14, 133, 1898) hatte eine Zunahme der Viskosität des befruchteten

Seeigeleis beobachtet und V. Heilbrunn (Biol. Bull. 29, 149, 1915) hatte dies bestätigt. Nach R. Chambers (Journ. Exp. Zool. 23, 483, 1917) nimmt auch beim Cerebratulus-Ei die Viskosität mit dem Erscheinen und der weiteren Ausbildung der Astrosphären zu.

Die Entwicklung des Amphistars geht einher mit der Bildung von zwei halbfesten Massen innerhalb der mehr flüssigen Eisubstanz. Deren gegenseitige Pressung veranlaßt vielleicht die Verlängerung des Eis.

Die Teilung des Eis in zwei Blastomere besteht in der Hauptsache in der Ausbildung zweier halbfester Massen auf Kosten des umgebenden Cytoplasmas. Ist letzteres davon vollkommen aufgenommen, so erfolgt die Teilung. Nach einiger Zeit geht der halbfeste Zustand wieder in den mehr flüssigen zurück. [Es wäre von Interesse, diese Beobachtungen in Beziehung zu bringen zu denjenigen, welche J. Spek, Kolloidchem. Beih. 12, 1, 1920 beschrieb. Vgl. auch die Koagulationstheorie der Befruchtung von Martin H. Fischer und Wo. Ostwald (Pflüger's Arch. 106, 1905), für welche obige Befunde eine ausgezeichnete Bestätigung darstellen. Ref.] R. E. Lg.

Hahn, M., u. E. v. Skrasslik, **Serologische Versuche mit Antigenen und Antikörpern an der überlebenden künstlich durchströmten Leber.** (Biochem. Zeitschr. 98, 120, 1919.)

Im Gegensatz zur Ehrlich'schen Schule hatte Bordet daran festgehalten, daß die Agglutination der Blutkörperchen kein vollständiges Phänomen sei, sondern nur eine Vorstufe der Hämolyse. Unter Umständen kann der Prozeß bei der Vorstufe Halt machen. Die vorliegenden Untersuchungen sprechen mit Entschiedenheit für diese Ansicht. Außerdem beweisen sie eine große Bedeutung der Leber für das Zustandekommen serologischer Vorgänge. R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, **Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Ueber den artspezifischen Bau des Eiweißes.** (Biochem. Zeitschr. 99, 204, 1919.)

Hypothese, daß ein Polypeptid besteht aus lauter platten Scheiben von Aminosäuren, welche nach Art des Grätenstichs aufeinander gelagert sind. Nur bei einer solchen Form soll die richtige Anlagerung der herankommenden Aminosäuren, also eine artspezifische richtige Vergrößerung, möglich sein. Aus dem leicht alkalischen Blut gelangen diese Aminosäuren in gut löslicher Form ins Zellinnere. Dort werden sie durch die ständig produzierte Atmungskohlensäure in eine schwer lösliche Form übergeführt. Auf ihre intermediär gebildete übersättigte Lösung wirkt das freie Ende einer Aminosäure-„Scheibe“ als Keim. So lagert sich z. B. Tyrosin an Tyrosin (nicht aber an Leucin). [So etwa scheint den Verfassern der Vorgang vorzuschweben, obgleich sie auch sagen, daß „zunächst adsorptive Bindung, dann die eigentliche Peptidbindung“ erfolgt. Bei der Kristallisation anorganischer Stoffe wird ebenfalls von einer Anzahl von Forschern zunächst (ungerichtete) Adsorption, dann Einfügung an das Kristallgitter angenommen. Ref.] R. E. Lg.

Kohler, R., **Ueber den Einfluß adsorbierbarer (besonders kolloider) Stoffe auf den Ausfall der Harnsäure und ihrer Salze aus übersättigter Lösung.** (Zeitschr. f. klin. Med. 88, Heft 1, 1919.)

Auf Grund der an anderen übersättigten Lösungen von R. Marc gemachten Beobachtungen war ein wesentlicher Einfluß von Schutzkolloiden auch auf übersättigte Uratlösungen erwartet worden. Dieser erwies sich jedoch als so gering, daß die in den tierischen Flüssigkeiten vorhandenen Kolloide kaum verantwort-

lich zu machen seien für eine überraschende „Löslichkeit“ der Harnsäure bzw. ihrer Salze. R. E. Lg.

Neuberg, C., u. J. Hirsch, **Wirkungsweise der Abfangmethode bei der Azetaldehyd-Glyzerin-Spaltung des Zuckers.** (Biochem. Zeitschr. 98, 141, 1919.)

N. L. Söhngen hatte 1913/14 angegeben, daß Kohle und einige Kolloide die alkoholische Gärung stark beschleunigen, während kolloide Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxydlösungen ohne Einfluß sind. Die Verfasser haben versucht, durch diese und andere Kolloide die durch Sulfitzusatz modifizierten Gärvorgänge zu beeinflussen. Ebenso durch Dialyse, Ultrafiltration und Kataphorese. Eindeutige Resultate liegen aber noch nicht vor. Sie möchten dieses Gebiet für sich reserviert haben. R. E. Lg.

Northrop, J. H., **Die Wirkung verschiedener Säuren auf die Verdauung von Proteinen durch Pepsin.** (Journ. of General Physiol. 1, 607, 1919.)

Bei gleicher H-Ionenkonzentration ist die Pepsinverdauung von Gelatine, Ei- und Blotalbumin, Kasein, Edestin bei Gegenwart von HCl, HNO₃, H₂SO₄, Oxal-, Zitronen- und Phosphorsäure gleich stark. Essigsäure vermindert die Verdauung von allen Proteinen mit Ausnahme von Gelatine. Die Viskosität ist ohne merkbaren Einfluß auf die Verdauung. R. E. Lg.

Northrop, J. H., **Die Verbindung von Enzym und Substrat.** (Journ. of General Physiol. 2, 113, 1919.)

Es erfolgt eine Verbindung des Pepsins mit einem unlöslichen Substrat. Die optimale H-Ionenkonzentration hierfür ist gleich der optimalen Konzentration für die Verdauung. Eine Abhängigkeit von der Größe der Substratteilchen ist nicht vorhanden. R. E. Lg.

Osterhout, W. J. V., **Eine vergleichende Untersuchung über die Permeabilität der Pflanzen.** (Journ. of General Physiol. 1, 299, 1919.)

Die aus früheren Versuchen an einer braunen Alge (Laminaria) gezogenen Schlüsse können verallgemeinert werden; denn sie erwiesen sich bei quantitativen Untersuchungen auch gültig an einer grünen (Ulva) und roten Alge (Rhodymenia); ebenso bei Zostera, einer flottierenden Pflanze. R. E. Lg.

Osterhout, W. J. V., **Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen in bezug auf Permeabilität.** (Journ. of General Physiol. 1, 515, 1919.)

Bei Laminaria führt NaCl zu einer gesteigerten Permeabilität, während CaCl₂ dieselbe herabsetzt. (Später erfolgt aber auch bei CaCl₂ ein Anstieg.) Wie CaCl₂ verhalten sich auch einige Alkaloide, z. B. Koffein. R. E. Lg.

Pringsheim, E., **Ueber Kolonien mit Wachstum in einseitwendigen Spiralen.** (Centralbl. f. Bakt. usw. [II] 48, 513, 1918.)

Beobachtung eines spiralenähnlichen Wachstums von Kolonien des Bacillus mycoides auf Agargallerten. Die Spiralen waren rechtsläufig und blieben es auch stets beim Ueberimpfen. Äußere Kräfte konnten nicht dafür verantwortlich gemacht werden. Es wird die Möglichkeit von schraubig verlaufenden Nährstoffströmungen in der Gallerte erörtert. [Die bei Silberchromatpräparaten zuweilen auftretenden Spiralen (vgl. R. E. Liesegang, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 1, 1914) bilden insofern kein Analogon, als sie sowohl nach der einen wie der anderen Richtung gehen. Ref.] R. E. Lg.

Rockwood, E. W., **Die Wirkung von neutralen Salzen auf die Wirksamkeit des Ptyalins.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 228, 1919.)

Die beobachteten fördernden oder zurückhaltenden Wirkungen sind wahrscheinlich zurückzuführen auf Aenderungen der Kolloide. R. E. Lg.

Straub, H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. III. Die Chlorionenpermeabilität menschlicher Erythrozyten. (Biochem. Zeitschr. 98, 205, 1919.)

Bei einer langsamen Titration einer Blutkörperchensuspension mit CO_2 wird eine von der Zusammensetzung und der Wasserstoffzahl der Außenflüssigkeit abhängige plötzliche Aenderung der Permeabilität wahrscheinlich. Von dem betreffenden Augenblick an dringen Anionen in die Blutkörperchen ein. In Analogie mit den früher als kolloide Entladung des Hämoglobins gedeuteten Vorgängen wird diese Erscheinung erklärt durch eine plötzliche Aenderung des Kolloidzustandes der Plasmahaut unter dem Einfluß der Wasserstoffzahl der Suspensionsflüssigkeit und der in ihr enthaltenen Chlor- und Natriumionen. R. E. Lg.

Straub, H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. IV. Der Einfluß der Alkalkationen auf Hämoglobin und Zellmembran. (Biochem. Zeitschr. 98, 228, 1919.)

Dieselben unterstützen die Wirkung des Wasserstoffs auf die Ladung des Hämoglobins und die Ionendurchlässigkeit der Zellmembran menschlicher Erythrozyten in der Reihe $\text{Li} = \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Wahrscheinlich spielen Ionenadsorptionen hierbei eine entscheidende Rolle. Jedoch reicht die Adsorptionstheorie nicht zur letzten Erklärung der beobachteten Einzelheiten aus. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Beck, K. F., Behandlung des Erysipels durch Einführung von Jodionen in die Haut [Jodiontophorese]. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1467, 1919.)

Die auf die Haut aufgesetzte Kathode ist umhüllt mit einem 1 Proz. Jodjodkali-Lösung enthaltenen Wattetupfer. R. E. Lg.

Felke u. C. Wetzell, Erfahrungen mit der Reaktion nach Sachs-Georgi. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1347, 1919.)

Ebenso zuverlässig wie die Wassermann'sche Reaktion. Zusatz von Natriumglykocolat bewährte sich. Eigenflockung im S. G. geht vielfach parallel, mit Eigenhemmung in der Wassermann'schen Reaktion. R. E. Lg.

Fried, O., Zwei Anmerkungen zur Behandlung von Hautflechten. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1423, 1919.)

Bei Bartflechte erfolgreiche Anwendung von grauer Salbe. Es wird ein Eindringen des hochdispersen Hg durch aller kleinste Lücken und Einrisse der Haut und von den Haarbalgdrüsen aus angenommen. R. E. Lg.

Hauck, L., Die Bedeutung der Sachs-Georgischen Ausflockungsmethode für die Serodiagnose der Syphilis. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1413, 1919.)

Verf. nennt sie eine „charakteristische Reaktion für Syphilis“, welche vor der Wassermann'schen Reaktion den Vorteil der Einfachheit der Technik hat. Wegen der großen Zahl unspezifischer Resultate könne sie aber nur als Ergänzung der Wassermann'schen Reaktion in Betracht kommen. R. E. Lg.

Kestner, O., Isovisköse physiologische Kochsalzlösung. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1086, 1919.)

In die Blutbahn eingeführte physiologische Kochsalz- oder Ringerlösung pflegt bald ins Gewebe überzutreten und kann zu Oedemen (namentlich im Pan-

creas) führen. Eine Erhöhung der Viskosität vermag dies zu verhindern. 3 Proz. Gummiarabikum macht Ringerlösung gleichviskos mit menschlichem oder Hundeserum. Wenn man mit einer solchen Lösung einen frischgetöteten Hund von der Aorta aus durchspült, so tritt in 45 Minuten im Pankreas und Dünnarm kein Oedem auf, nach 90 Minuten nur ein geringfügiges. Unter gleichen Bedingungen wird ohne Gummigehalt das Pankreas glasig durchsichtig und Bauchhöhle und Darm füllen sich mit Flüssigkeit. Am lebenden Tier läßt sich das langsamere Austreten aus dem Gefäßsystem nachweisen durch Bestimmung des Hämoglobingehalts.

Kestner hat in vielen Fällen mit gutem Erfolg eine Lösung von 9 g NaCl und 30 g Gummiarabikum im Liter mit gleicher Indikation wie physiologische Kochsalzlösung zur Infusion beim Menschen angewandt. Auch nach der Filtration durch Mull oder Watte bleibt die Lösung leicht opaleszent. Die Sterilisierung gelingt leicht und sicher. Danach ist die Lösung haltbar.

Salepschleim als Ersatz des Gummi verhindert ebenfalls das Oedem, scheint aber schlecht vertragen zu werden. Bei dem von Pohl (vgl. M. Schafir, Zeitschr. f. Biol. 66, 145, 1916) vorgeschlagenen Zusatz von Molke besteht das Bedenken wegen des artfremden Eiweißes.

[Der Zusatz des Kolloids dürfte wohl nicht allein durch Viskositätserhöhung wirken. Vgl. R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 10, 222, 1912 und U. Friedemann, Koll.-Zeitschr. 22, 168, 1918.] R. E. Lg.

Löhner, L., Ueber „keimfreie Höfe“ und „Randwulstbildungen“ als biologische Folgen oligodynamischer Metallwirkungen. (Wien. Klin. Wochenschr. 1919, Nr. 37.)

Auch hier wird der keimfreie Hof auf Plattenkulturen von Bakterien der Koligruppe um aufgelegte Silber- oder Kupfermünzen herum zurückgeführt auf eine Diffusion von gelösten Metallspuren. Bei Verringerung der Nährbodenkonzentration vergrößert sich die Hofbreite. Namentlich bei Verwendung von Silber sieht man jenseits der Höfe eine Randwulstbildung. Dort wächst die Kolonie besonders rasch und üppig [Es ist zu bedenken, daß Silbermünzen auch Kupfer enthalten. — Flecken auf photographischen Papieren sind oft auch durch Metallspuren im Papier bedingt. Und auch hier zeigt sich an der Peripherie zuweilen eine Umkehr der Wirkung. Zum Kapitel über die Umkehr der Wirkungen bei verschiedenen Konzentrationen. Ref.] R. E. Lg.

Löwenstein, E., u. W. Kasian, Weitere Untersuchungen über die Chininausscheidung im Kaninchenharn. (Biochem. Zeitschr. 99, 236, 1919.)

Die Chininausscheidung, welche sich durch längere parenterale Vorbehandlung mit Chinin vermindert hatte, kann beim Kaninchen durch gleichzeitige Injektion von zweiprozentiger Kollargollösung wieder gesteigert werden. R. E. Lg.

Merzweiler, K., Kann die Sachs-Georgi- und Meinicke-Reaktion die Wassermann-Reaktion in jedem Fall ergänzen? (Deutsche Med. Wochenschr. 1919, Nr. 46.)

In 86 Proz. der Fälle stimmten Wa. R. und S. G. R. überein. M. R. zeigte in 12 Proz. unspezifische Fälle. R. E. Lg.

Pietrkowski, G., Die Wirkungen des Strophanthins auf Kolloide. [Ultramikroskopische Untersuchungen und Quellungsversuche.] (Biochem. Zeitschr. 98, 92, 1919.)

Strophanthin bewirkt infolge seiner großen Oberflächenaktivität einen Zusammenritt der Teilchen in einer optisch leeren Goldlösung. Eine Vortäuschung der Wirkung durch zufällig anhaftende Elektrolytspuren war ausgeschlossen. — In einer zweiten Versuchsreihe wird eine Verminderung der Quellbarkeit von Gelatine durch sehr geringe Strophanthinmengen gefunden. [Nach den Tabellen quillt in vereinzelt Fällen die reine Gelatine etwas besser. Auf gleiche Temperatur wurde nicht geachtet. Auch eine Notiz über Fäulnis bei reiner Gelatine und guter Konservierung bei strophanthinhaltiger macht die Ergebnisse etwas verdächtig, und damit auch die Schlußfolgerung: „Daß die tonunsteigernde Wirkung des Giftes auf den Herzmuskel eine Schrumpfung der Faseroberfläche ist durch Adsorption der Droge.“ [Daß diese Hypothese die Spezifität nicht zu deuten vermöge, gibt Verfasser selber zu. Ref.] R. E. Lg.]

Röbke, Ueber Anaphylaxie. (Zeitschr. f. Immun. u. exp. Ther. [I] 26, 589, 1917.)

Primär ist eine Zustandsänderung der Blutkolloide. Infolge dadurch erhöhter Blutviskosität Reizung der vasomotorischen Zentren. Dadurch CO_2 -Stauung im Blut und CO_2 -Vergiftung. Bei Eklampsie ist es ähnlich. R. E. Lg.]

Schönfeld, F., Ueber die fiebererzeugende Wirkung von Paraffinsolen. [Physikalisch-chemische und pharmakologische Untersuchungen.] (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 84, 89, 1918.)

Die bisher als fiebererregend bekannten Suspensionen waren entweder nicht sicher steril oder wie die kolloid gelösten Metalle nicht sicher unlöslich, also beide nicht gegen den Einwand gefeit, ihre pyrogenetische Wirksamkeit könne ihren Grund in einer chemischen Reaktionsfähigkeit haben. Deshalb hatte A. Bock Paraffinemulsionen verwendet. Aber diese waren zu wenig dispers. Schönfeld stellte höher disperse Emulsionen her durch Vermischen warmer alkoholischer Paraffinlösungen mit Wasser und Verdunstung des Alkohols. Gelatine ist ein Schutzkolloid für Paraffin. Bei Konzentrationen über 0,1 Proz. ist Gelatine selbst fiebererregend. Zum Flockungsschutz reicht aber die ganz unschädliche Konzentration von 0,001 Proz. aus. Letztere wurde benutzt.

Gegenüber Elektrolyten (auch Ringerlösung und Serum) verhält sich ein ungeschütztes Paraffinsol wie ein hydrophobes (irreversibles Suspensions-) Kolloid. Nichteinklektrolyte wie Rohr- und Traubenzucker in isosmotischer Konzentration haben keine Flockungswirkung. Der Kataphoreseversuch zeigt positive Ladung.

Beim Reagensglasversuch zeigt das Paraffinhydrosol eine geringe hämolytische Wirkung. In vitro wird die Viskosität von Blutplasma sehr wenig herabgesetzt. Am überlebenden Gefäßapparat bewirkt die Durchströmung mit geschütztem Sol eine geringfügige Gefäßverweiterung. Schüttelbehandlung von Blutserum mit dem Sol steigert sehr deutlich dessen vasokonstriktorische Wirkung.

Alle Paraffinhydrosole (Rohrzucker-P., geschützte Rohrzucker-P., geschützte Ringer-P., also ausflockbar und nicht ausflockbar) erzeugten bei Injektionen in die Blutbahn in gleicher Weise Fieber. Wahrscheinlich handelt es sich um indirekte, reaktionssteigernde Wirkung: Vermehrung der im Blutserum auftretenden vasokonstriktorischen Substanzen. Die Ursache der Entstehung oder Vermehrung der wirksamen Stoffe ist noch nicht geklärt. R. E. Lg.]

Traube, J., Die physikalische Theorie der Arzneimitteln- und Giftwirkung. (Biochem. Zeitschr. 98, 177, 1919.)

Eine Zusammenfassung der Kolloidchem. Beih. 3, 234, 1912 beschriebenen Bedeutung der Oberflächenaktivität für die Wirksamkeit der Arzneimittel und Gifte. Wunsch nach entsprechenden Forschungsinstituten und der Aufnahme dieser Anschauungen in die Lehrbücher. R. E. Lg.]

Traube, J., Die Oberflächenaktivität der Homologen des Hydrochinins und deren Toxine. Beitrag zur Theorie der Desinfektion. (Biochem. Zeitschr. 98, 197, 1919.)

F. Eschbaum (Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 28, 397, 1918) hatte eine für Alkaloide ganz ungewöhnlich hohe Oberflächenaktivität bei Vuzin gefunden. Traube zeigt, daß die desinfizierenden Wirkungen der Hydrokypreine und deren Toxine gegen zahlreiche Bakterien und Kokken den Oberflächenaktivitäten parallel gehen. Die Mikroorganismen, denen gegenüber jene Parallelität statthat, sind meist grampositiv. Eine völlige Analogie der Wirkungen besteht zwischen der Farbstoffempfindlichkeit von Bakterien usw. gegenüber basischen Farbstoffen und der Adsorptionsfähigkeit der Hydrokypreine und deren Toxine. R. E. Lg.]

Uras, F., u. R. Brandt, Beitrag zur Frage der Goldsol-Reaktion in Liquor cerebrosppinalis [Untersuchungen am Leichenliquor]. (Wien. klin. Wochenschrift 1919, Nr. 42.)

Mit postmortalem Liquor läßt die Goldsolreaktion keine diagnostischen Schlüsse zu. R. E. Lg.]

Arbeiten technischen Inhalts.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Hedvall, J. A., Ueber die Zersetzung von BaO_2 und die Reaktionsfähigkeit des gebildeten Bariumoxyds. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 104, 163, 1918.)

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 BaO_2 mit 1 SiO_2 bildet sich ein Silikat. Ziemlich unabhängig von der SiO_2 -Modifikation fängt eine O_2 -Entwicklung bei etwa 200° an. Bei höheren Temperaturen äußert sich aber deutlich der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der SiO_2 . Amorphe ist am reaktionsfähigsten. Dann kommt Quarzglas. Quarz reagiert am langsamsten. R. E. Lg.]

d) Photographie.

Liesegang, R. E., Ein photographisches Verfahren zur Erkennung von Schriftfälschungen. (Phot. Industrie 1919, 225.)

Das Verfahren der AgNO_3 -Tränkung und nachträglichen Belichtung vermag selbst eine mit destill. Wasser ausgeführte latente Schrift sichtbar zu machen. Beim Eintrocknen dieser Wasserschrift hatten kapillare Vorgänge eine Anreicherung der Chloridspuren an den Rändern der Schriftzeichen veranlaßt. Deshalb findet dort eine stärkere AgCl -Bildung als in der Mitte der chloridverarmten Striche statt. Dadurch wird das ungleiche Verhalten beider Stellen beim Anlaufenlassen des Papiers im Licht verständlich. [Untersuchungen über die Haltbarkeit dieser Latentschrift liegen noch nicht vor. Theoretisch ist ein allmähliches Zurückgehen bei langem Aufbewahren zu erwarten.] R. E. Lg.]

n) Abwässer.

Salus, G., **Blutkohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen, nebst Versuchen zur bakteriologischen Wasseruntersuchung.** (Wien. klin. Wochenschr. 29, 846, 1916.)

Auch Verfasser versucht die etwas gefährliche Methode, die pathogenen Keime allein durch ihre Adsorption auf Kohle aus dem Wasser zu entfernen. Während Kraus und Barbará ein Kohlefilter benutzten, schüttelt Verfasser das Wasser mit dem Kohlepulver. Er rechnet glücklicherweise damit, daß die Bakterien durch die Adsorption nicht abgetötet, sondern nur durch die Kohle festgehalten werden. Deshalb läßt er eine sehr sorgfältige Filtration durch ein Papierfilter folgen. [Ein Verfahren, das man dem hygienisch Ungebildeten nicht überlassen darf.]

Bei Milch, Blutsrum und anderen Flüssigkeiten, welche größere Mengen kolloider Stoffe enthalten, gelingt die Adsorption der Bakterien auf der Kohle wahrscheinlich deshalb nicht, weil jene kolloiden Stoffe stärker adsorbiert werden.

Andererseits kann man die Adsorption auf Kohle zur Anreicherung z. B. der Kolibakterien benutzen. Besser ist hierzu jedoch die Adsorption auf Bolus, weil sie etwas Elektives an sich hat. Kokken werden davon stärker als Typhusbazillen und diese stärker als Kolibakterien adsorbiert.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Jahrbuch der angewandten Naturwissenschaften 1914—1919. 30. Jahrgang. Von Dr. Joseph Plabmann. (Freiburg i. B. 1920, Herder'sche Verlagshandlung.) 519 S. M. 22.—, geb. M. 26.—.

Auch der Kolloidchemiker findet in dieser reichen und übersichtlich zusammenfassenden viel Bemerkenswertes: So namentlich eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren der Flotation zur Aufarbeitung von Erzen, welche einer einwandfreien kapillarchemischen Deutung noch harren. Dann das Agglomerieren der feinen Erzpulver mittelst Magnesiumsulfat, die Gewinnung einer Art Agar aus deutschen Tangen, die Herstellung plastischer Massen aus Hefe, usw.

R. E. Lg.

Die Festigkeitseigenschaften der Metalle mit Berücksichtigung der inneren Vorgänge bei ihrer Deformation. Von H. v. Jüptner. (Leipzig 1919, A. Felix.) 152 S. M. 12.—.

Bedeutung für den Kolloidforscher hat dieses übersichtlich geschriebene Buch des ausgezeichneten Verfassers zunächst durch die Hinweise auf die Bedeutung des Dispersitätsgrades der Gefügebestandteile für die Festigkeit der Metalle. Dann sei aber besonders hingewiesen auf das Kapitel über Härte, Zähigkeit und Sprödigkeit. Eine verhängnisvolle Verwirrung hat hier lange bei den Technikern geherrscht. Von Aluminiumkupfer hat man behauptet, es erreiche an Härte fast das Eisen. In Wirklichkeit ist diese Aluminiumbronze nur wenig härter als reines Kupfer. Allerdings feilt sie sich langsam und mit auffallend glatter Fläche. Sie übertrifft hierin das Eisen. Grund dazu ist jedoch das filzige Gefüge und ungewöhnliche Festigkeit, welche das Losreißen von Feilspänen in hohem Maße erschwert.

R. E. Lg.

The use of colloids in health and disease. Von Alfred B. Searle. (London 1920, Constable & Co. Ltd.) 120 S.

Das sehr übersichtlich geschriebene Buch ist auch für den deutschen Leser wertvoll durch die ausführliche Zusammenstellung der Erfahrung der englischen Forscher mit den einzelnen kolloiden Metallen usw. als Heilmittel. Damit soll durchaus nicht indirekt gesagt werden, daß unsere Literatur in den Angaben vernachlässigt sei. Der erste Satz schon führt Wo. Ostwald an. Dann S. 50: „Die außerordentlichen Möglichkeiten, welche aus der Verwendung kolloider Desinfektions- und Heilmittel entspringen konnten, wurden rasch von deutschen Forschern erkannt.“ S. 108: „Einige deutsche Präparate, welche von britischen Händlern auf den Markt gebracht wurden, gaben unbefriedigende Erfolge, weil die Aerzte, welche sie verwendeten, ungenügend mit den Eigenschaften der kolloiden Lösungen vertraut waren.“ Um derartiges zu verhindern, sei dem ausgezeichnet ausgestatteten Buch weite Verbreitung gewünscht.

R. E. Lg.

Notizen.

Von der diesem Heft beiliegenden

Fluchtlinientafel des Stokes'schen Gesetzes

von Wa. Ostwald

ist ein Sonderabdruck angefertigt worden, der einzeln zum Preise von M. 1.— von dem Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, zu beziehen ist.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- H. Lüers und Wo. Ostwald: Zur Kolloidchemie des Brotes, V.
- G. Börjeson: „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide.
- A. Bethe: Ladung und Umladung organischer Farbstoffe.
- R. Haller: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, III.
- Wo. Ostwald und P. Wolski: Beitrag zur Kolloidchemie des Gipses, I.
- F. Sekera: Periodische Niederschlagsbildung u. Elektrolytfällung.
- G. Weißenberger: Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide.
- W. R. Hess: Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme.
- E. Abderhalden und A. Fodor: Studien über die Adsorption von Aminosäuren usw.
- A. Fodor: Studien über den Kolloidzustand der Proteine des Hefeauszugs, I.
- A. Steigmann: Ueber einen neuen Ueberführungsapparat.
- H. Wolff: Die Polymerisation der Oele.
- A. Steigmann: Ueber ein Verfahren zur Versilberung von Glas.
- H. Lüers: Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbenumschlags unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. van Rossem: Untersuchungen des Niederländischen Staatl. Kautschukprüfungs-Amtes, Teil V, VI, VII.
- M. Samec und H. Haerdtl: Studien über Pflanzenkolloide IX.
- H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke.
- A. Haller und A. Novack: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.
- J. Spek: Der Einfluß der Salze auf die Plasmakolloide.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 30.

Literatur - Übersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

1. Allgemeine Kapillärphysik.

- Abbott, R. B., Das Bewegungsgesetz für einen Tropfen, der sich mit veränderlicher Geschwindigkeit in Luft bewegt. (Phys. Rev. [2] 12, 381, 1918.)
- Abonneng, L., Ueber die Gesetze des tropfenweisen Ausflusses der Flüssigkeiten aus zylindrischen Röhren. (Compt. rend. 168, 556, 1919.)
- Bär, R., Ueber eine Methode zur Bestimmung der Dichte von mikroskopischen und makroskopischen Partikeln, ein Beitrag zur Frage nach der Existenz des Elektrons. (Ann. d. Physik [4] 59, 393; C. 1919, III, 899.)
- Bemerkung zu der Arbeit von Irene Parankiewicz: „Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farbe.“ (Physik. Zeitschr. 19, 373, 1918.)
- Borelius, G., Ueber Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise. Bearbeitungs- und Oberflächenerscheinungen. (Ann. d. Physik [4] 60, 381, 1919; C. 1920, I, 143.)
- Born, M., Ueber die elektrische Natur der Kohäsionskräfte fester Körper. (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 21, 533; C. 1919, III, 898.)
- Ueber die Zerstreuung des Lichtes in Substanzen mit anisotropen Molekeln. (Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 19, 243, 1917.)
- u. O. Stern, Ueber die Oberflächenenergie der Kristalle und ihren Einfluß auf die Kristallgestalt. (SB. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919, 901; C. 1920, I, 109.)
- Christiansen, C., u. J. Christiansen, Ueber die Balloelektrizität amphoterer Stoffe. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 107, 7; C. 1919, III, 920.)
- Dérieux, J. B., Der Gebrauch von Hg-Tröpfchen in den Experimenten Millikan's. (Phys. Rev. [2] 11, 203, 1918.)
- Der lichtelektrische Effekt an Hg-Tröpfchen. (Phys. Rev. [2] 11, 276, 1918.)
- Ehrenhaft, F., u. D. K. Konstantinowsky, Die Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm. (Naturwissensch. 7, 695; C. 1919, III, 803.)
- Fokker, A. D., Ueber Brown'sche Bewegung im Felde schwarzer Strahlung. (Arch. Néerl. 4 [III], 379, 1918; vgl. Beibl. 38, 881.)
- Frank, Ph., Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion. (Physik. Zeitschr. 19, 516, 1918.)
- Gerlach, W., Notiz zur Frage nach der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes. (Physik. Zeitschr. 20, 298, 1919.)
- Grandjean, F., Berechnung des Verlaufs der außerordentlichen Strahlen für verschiedene Strukturen anisotroper Flüssigkeiten. (Compt. rend. 168, 91, 408, 1919.)
- Groß, R., Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle. (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 15, 270, 1918.)
- Kegel, K., Die Fallbeschleunigung der Körper in Flüssigkeiten. (Glückauf 55, 613; C. 1919, III, 969.)
- Lawson, R. W., Die Zerstäubung von Metallen durch α - und β -Strahlen. (Wien. Ber. [IIa] 127, 1315, 1918.)
- Marcelin, R., Experimentelle Untersuchungen über die Entwicklung der Kristalle. (Ann. de Physique [9] 10, 185, 1918; C. 1919, I, 685.)
- Struktur der Kristalle in sehr dünnen Schichten; neue experimentelle Bestimmung der molekularen Dimensionen. (Ann. de Physique [9] 10, 189, 1918; C. 1919, III, 298.)
- Meyer, E., Ueber den Wilson'schen Kondensationsversuch bei Temperaturen unter 0° C. (S.-A. Mitt. phys. Ges. Nr. 18, 2 S.; Zürich 1916.)
- Parankiewicz, J., Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität [erörtert an Oelkügelchen]. (Wien. Ber. 126, 1249, 1917.)
- Ein neuerlicher Beweis für die Gültigkeit der Cunningham'schen Korrektur des Stokes'schen Widerstandsgesetzes. (Physik. Zeitschr. 19, 280, 1918.)
- Antwort auf die Bemerkung von R. Bär zu der Arbeit: „Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farben.“ (Physik. Zeitschr. 20, 75, 1919; C. 1919, I, 686.)
- Perrin, J., Die Fluoreszenz. (Ann. de physique [9] 10, 133, 1918; C. 1919, I, 687.)

- Schidlof, A., u. St. Maliniak, Veränderungen von Öeltropfen, die in verschiedenen Gasen schwebend gehalten werden. (Arch. de Genève 36, 22, 1919.)
- Schmidt, H., Neuere Fortschritte in der Theorie der Lumineszenzerscheinungen. (Naturwissensch. 6[44], 641, 1918.)
- Schweidler, E. v., Ueber Versuche zum Nachweis einer negativen Korpuskularstrahlung. (Wien. Ber. 127 [IIa], 515, 1918.)
- Seemann, H., Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. (Ann. d. Physik [4] 59, 455; C. 1919, III, 914.)
- Senfleben, H., u. E. Benedict, Objektive Demonstration der Eigenschaften trüber Medien an leuchtenden Kohlenstofflammen. (Physik. Zeitschr. 20, 282; C. 1919, III, 364.)
- Ueber die Beugung des Lichtes an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen. (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 21, 144; C. 1919, III, 147.)
- Shewhart, N. A., Eine Studie über die beschleunigte Bewegung kleiner Tröpfchen durch ein zähes Medium. (Phys. Rev. [2] 9, 425, 1917.)
- Strutt, R. J., Die Zerstreuung des Lichtes durch Luftmoleküle. (Phil. Mag. [6] 36, 320, 1918.)
- Zerstreuung des Lichtes durch staubfreie Luft und künstliche Nachahmung des Himmelsblaus. — Vorläufige Mitteilung. (Proc. Roy. Soc. London [A] 94, 453, 1918; C. 1919, I, 590.)
- Zerstreuung von Licht durch feste Körper. (Proc. Roy. Soc. London [A] 95, 476; C. 1919, III, 470.)
- Zwaardemaker, H., Radioantagonismus und Ionen-gleichgewicht. (Compt. rend. soc. de biologie 82, 625; C. 1919, III, 396.)
- ## II. Allgemeine Kapillarchemie.
- Antonoff, G. N., Oberflächenspannung und chemische Wechselwirkung. (Phil. Mag. [6] 38, 417; C. 1919, III, 1031.)
- Applebey, M. P., u. K. W. Lane, Doppelkarbonate des Natriums und Kaliums mit den Schwermetallen. (Journ. Chem. Soc. London 113, 609, 1918; C. 1919, I, 701.)
- Arrhenius, Sv., Die Viskosität reiner Flüssigkeiten. (Medd. fr. K. Vetenskaps-Akad. Nobelinst. 3, 40, 1918.)
- Ueber die Löslichkeit von Naphthalin in wässrigen Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren. Einige Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. (Medd. Kgl. Vetenskaps-Akad. Nobelinst. 4, 13, 1918; C. 1919, III, 131.)
- Bakker, G., Die Struktur der Kapillarschicht. (Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 570; C. 1919, III, 843.)
- Bancroft, W. D., Adsorption in Vakuumröhren. (Journ. of physic. Chemistry 22, 345, 1918.)
- Die Farbe des Wassers. (Journ. Franklin-Inst. 187, 249, 459; C. 1919, III, 366.)
- Beckmann, E., u. C. Platzmann, Schwefel als kryoskopisches Lösungsmittel. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 102, 201, 1918.)
- Bourion, F., u. A. Sénéchal, Ueber die Umwandlung und Oxydation des Chromhydrates in alkalischer Lösung. (Compt. rend. 168, 59, 1919; C. 1919, I, 698.)
- Ueber die Veränderung und die magnetischen Eigenschaften des Chromhydrats in alkalischer Lösung. (Compt. rend. 168, 89; C. 1919, I, 698.)
- Boutaric, A., Einige physikalisch-chemische Folgerungen aus Zähigkeitsmessungen. (Rev. gén. d. sc. 25, 425, 1914.)
- Bredig, G., Ueber Quecksilber als Kontaktgift. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 51, 1477; C. 1919, I, 593.)
- Chaudhari, T. Ch., Studien über flüssige Kristalle. (Chem. News 117, 269, 1918; C. 1919, III, 2.)
- Creighton, H. J. M., Elektrolytische Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen. III. Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit des gelösten Stoffes und verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels. (Journ. Franklin-Inst. 187, 313; C. 1919, III, 411.)
- Dauzère, C., Zellenförmiges Erstarren. (Ann. de Physique [9] 12, 5; C. 1919, III, 910.)
- Dhar, N. R., Katalyse VI. Temperaturkoeffizienten heterogener Reaktionen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 1140, 1919; C. 1920, I, 104.)
- Durrant, R. G., Die Reaktion zwischen Stanno- und Arsenochlorid. (Journ. Chem. Soc. London 115, 134, 1919; C. 1919, III, 314.)
- Gaubert, P., Ueber die isomorphen Mischungen. (Compt. rend. 167, 491, 1918; C. 1920, I, 67.)
- Ueber die künstliche Färbung der flüssigen Kristalle. (Compt. rend. 167, 1073, 1918; C. 1920, I, 82.)
- Die flüssigen Kristalle der Agarizinsäure. (Compt. rend. 168, 277, 1919; C. 1920, I, 69.)
- Geppert, J., Die Gründe des Kampferanzens und verwandter Erscheinungen. (Physik. Zeitschr. 20, 78, 1919; C. 1919, I, 684.)
- Ginneken, P. J. H. van, Kristallbildung in übersättigten Rohrzuckerlösungen. (Chem. Weekbl. 16, 1210; C. 1919, III, 860.)
- Guàreschi, J., Untersuchungen über Kristallisationswasser. Verbindungen mit $2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{H}_2\text{O}$. (Gazz. chim. ital. 49 [I], 134; C. 1919, III, 754.)
- Günther-Schulze, A., Zum Verhalten elektrolytischer Ionen in festen Körpern: Leitvermögen von Permutitgemischen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 330; C. 1919, III, 944.)
- Hagen, T. v., Ueber das Zusammenschweißen fester Pulver durch Druck. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 375, 1919.)
- Hammick, D. L., Latente Wärme und Oberflächenenergie. (Phil. Mag. [6] 38, 240; C. 1919, III, 803.)
- Harkins, W. D., u. H. M. Paine, Zwischenionen und komplexe Ionen. Teil II. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Aktivität der Ionen in bivalenten Salzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1155, 1919; C. 1919, III, 853.)
- u. F. W. Brown, Die Bestimmung der Oberflächenspannung (der freien Oberflächenenergie) und das Gewicht fallender Tropfen. Die Oberflächenspannung des Wassers und Benzols und ihre Ermittlung nach dem Verfahren der kapillaren Steighöhe. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 499, 1919; C. 1919, IV, 857.)
- Hildebrand, J. H., Löslichkeit. III. Relative Werte innerer Drucke und ihre praktische Anwendung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1067; C. 1919, III, 1035.)
- Hofsäß, M., Ueber einen eigenartigen Fall rhythmischer Kristallordnung. (Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 6, 754, 1919.)
- Hopfgartner, K., Die Ueberführungszahl des Chromions in violetten Chloridlösungen. (Monatsh. f. Chem. 40, 259; C. 1919, III, 421.)
- Jaeger, F. M., Die genaue Bestimmung der Oberflächenspannungen, des spezifischen Gewichtes und der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bei sehr hohen Temperaturen. (Rev. gén.

- des Sciences pures et appl. 30, 5, 1919; C. 1919, I, 686.)
- Jirsa, Fr., Ueber die Disgregation der Oxydationsprodukte auf Silberanoden in alkalischem Medium. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 146, 1919.)
- Kerb, J., Ueber eine Verbindung der Stärke mit Phosphorsäure. (Biochem. Zeitschr. 100, 3, 1919.)
- Krause, E., u. R. Becker, Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stannoverbindungen und die Gewinnung von Hexaaryl-distannanen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 173, 1920.)
- Kruyt, H. R., Ueber das kritische Potential. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 669, 1919; C. 1919, III, 456.)
- Lehmann, O., Ueber die Beziehungen zwischen mechanischer und chemischer Verdrehung der Struktur flüssiger Kristalle. (Ann. d. Physik [4] 58, 631, 1919; C. 1919, III, 409.)
- Lemon, H. B., Aenderungen in den Adsorptionswerten der Luft durch Kokosnußkohle, die auf die Wirkung der Hitze zurückzuführen sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5, 291; C. 1919, III, 843.)
- u. K. Blodgett, Die relative Adsorption von Sauerstoff-Stickstoffgemischen durch Kokosnußkohle. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5, 289; C. 1919, III, 843.)
- Lorenz, R., Raumerfüllung und Beweglichkeit einwertiger organischer Kationen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 105, 175, 1918; C. 1919, III, 144.)
- Lunn, A. C., Einige Formeln im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 620; C. 1919, IV, 858.)
- Lyons, A. B., Wassertropfen und Wassertröpfchen. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 52, 312, 1918; C. 1919, III, 299.)
- Mees, R. T. A., Die Bedeutung von Langmuir's und Harkins' Theorie der Orientierung von Molekülen in Oberflächen von Flüssigkeiten. (Chem. Weekbl. 16, 823, 1919; C. 1919, III, 299.)
- Michaud, F., Dampfdrucke von Flüssigkeiten in dünnen Schichten. (Compt. rend. 168, 1155, 1919; C. 1919, III, 366.)
- Michel, Ed., Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. 15, 53, 1919; C. 1920, I, 313.)
- Moll, W. J. H., u. L. S. Ornstein, Beiträge zum Studium der flüssigen Kristalle. I. Das Extinktionsvermögen von para-Azoxyanisol im magnetischen Feld. (Versl. K. Ak. van Wet. 25, 682, 1916)
- Beiträge zum Studium der flüssigen Kristalle. IV. Ein thermischer Effekt des Magnetfeldes. (Versl. K. Akad. van Wetensch. 26, 1442, 1918.)
- Moser, L., Zur Kenntnis des gelben Kupferoxyduls. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 105, 112, 1918; C. 1919, III, 9.)
- Nicolardot, P., Ueber die Angreifbarkeit von Glaspulver. (Compt. rend. 169, 335; C. 1919, IV, 1045.)
- Paneth, F., u. K. Fürth, Ueber Zinnwasserstoff. [I. Mitteilung.] (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 2020, 1919.)
- Parravano, N., Ueber das Goldamalgam. (Gazz. chim. ital. 48 [2], 123, 1918; C. 1919, III, 40.)
- Piccard, J., u. M. Kharrasch, Ueber Nitrosotriphenylamin und Farben der zweiten Ordnung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1074, 1918; C. 1919, III, 11.)
- Procopiü, St., Ueber die Rolle des Kations bei der elektromotorischen Kraft durch Bewegung. (Bull. Bukarest 4, 126, 1915.)
- Prud'homme, M., Die kritische Temperatur als alleinige Funktion der Oberflächenspannung. (Journ. chim. phys. 16, 405, 1918.)
- Rohmann, H., Doppelbrechung des Lanolins. (Physik. Zeitschr. 20, 256; C. 1919, III, 364.)
- Rosenheim, A., u. J. Pinsker, Ueber Zirkoniumalkalisulfate. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 106, 9, 1919; C. 1919, III, 312.)
- Scott, J., Der Schwefel in neuer Beleuchtung. Mikroskopische Kristallisationen. (Chem. Trade Journ. 65, 443, 1919; C. 1920, I, 448.)
- Schlegel, F., I. Chemische Erklärung des Farbenwechsels der Kobaltsalze und ihrer Lösungen. II. Zur Halochromie hochmolekularer Anisole. (Diss. [Leipzig 1916], Verlag Heinrich John, Halle [Saale].)
- Schoorl, N., u. A. Regenbogen, Die Löslichkeit von Jod in Alkohol-Wassergemischen. (Pharm. Weekbl. 56, 538; C. 1919, III, 5.)
- Skita, A., u. W. Berendt, Ueber die Umwandlung der Aniline in Zylohexylamine und die Isomerie dieser Basen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1519; C. 1919, III, 866.)
- Sorkau, W., Zur Kenntnis der Turbulenzreibung. (Physik. Zeitschr. 15, 582, 1914.)
- Stark, Ch. S., u. W. M. Dehn, Salze des Helianthins. (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1573; C. 1919, I, 621.)
- Stumpf, E., Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen. (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 15, 1, 1918.)
- Sulejkin, W., Elektrische Entladung an der Oberfläche eines Elektrolyten. (Phys. Rev. 13, 197, 1919.)
- Svanberg, O., Ueber lösliches Aluminiumphosphat. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 108, 70; Inst. Svensk. Kem. Tidskr. 31, 152; C. 1919, III, 911.)
- Thomae, C., Katalytische Wirkung von Eisenoxyd auf Rohrzucker. (Chem.-Ztg. 43, 747, 1919; C. 1920, I, 30.)
- Torrance, D. M., u. N. Knight, Der Zustand von Doppelsalzen in wässrigen Lösungen. (Chem. News 117, 270, 1918; C. 1919, III, 1.)
- Die Diffusion von Doppelsalzen. (Chem. News 119, 66; C. 1919, III, 915.)
- Tripiet, R. D., u. Toquet, Ueber die Mischbarkeit des Phenols und alkalischer Flüssigkeiten. (Compt. rend. 167, 1036; C. 1919, I, 722.)
- Weinland, R., Ueber die Eisenverbindungen einiger Phenole und organischer Säuren. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 33, 1920.)
- u. K. Zimmermann, Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen o-Oxysäuren [Salizylsäure und α -Oxyphthoesäure]. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 108, 248, 1919; C. 1920, I, 115.)
- Wieland, H., Ueber küpenartige Reduktionsprodukte der Triphenylmethanfarbstoffe. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 880; C. 1919, III, 16.)
- Zur Oxydation der sekundären und tertiären aromatischen Amine. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 886; C. 1919, III, 13.)
- Williams, A. M., Die Adsorption von Gasen bei niedrigen und mäßigen Konzentrationen. I. Ableitung der theoretischen Adsorptionsisotherme und Isotherme. II. Experimentelle Bestätigung der Form der theoretischen Isosteren und Isothermen. (Proc. Roy. Soc. London [A] 96, 287, 1919; C. 1920, I, 193.)

- Williams, A. M., Die Adsorption von Gasen bei mäßigen und niedrigen Konzentrationen. III. Experimentelle Prüfung der Konstanten in der theoretischen Adsorptionsisostere. (Proc. Roy. Soc. London [A] 96, 298, 1919; C. 1920, I, 194.)
- Zaepffel, Ueber die Osmose. (Compt. rend. soc. de biologie 82, 1325, 1919; C. 1920, I, 277.)

III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).

- Alexander, J., Metalle und Legierungen vom kolloidchemischen Standpunkt. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919, 427; C. 1919, III, 250.)
- Kolloidchemie; Einführung mit einigen praktischen Anwendungen. (New York 1919, 8°, 90 S.; C. 1919, III, 1027.)
- Groth, P. H. v., Ueber den kristallisierten und amorphen Zustand organischer Verbindungen und über die sogenannten flüssigen Kristalle. (Naturwiss. 7, 648; C. 1919, III, 843.)
- Harrison, W., Kolloidchemie in der Textilindustrie. (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 243, 1919; C. 1920, II, 253.)
- Herz, W., Bericht über die Fortschritte der physikalischen Chemie im Jahre 1919. (Chem. Ztg. 44, 61, 74, 1920.)
- Konstantinowsky, D., Submikroskopische Experimentalphysik. [Bericht über die Ehrenhaft'schen Arbeiten aus der Physik des Milliontelzentimeters.] (Naturwiss. 6, 429, 448, 473, 488, 1918.)
- Lehmann, O., Die Lehre von den flüssigen Kristallen, und ihre Beziehung zu den Problemen der Biologie. (S.-A. aus den Ergebn. d. Physiol. 16, 255, 1917; 253 S. M. 10.—, Wiesbaden 1918, J. F. Bergmann.)
- Procter, H. R., Kolloidchemie der Gerberei. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 278; C. 1919, IV, 332.)
- Twiss, D. F., Kautschuk als ein Kolloid. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 47, 1919; C. 1919, III, 491.)
- Wilson, J. A., Die Absorption. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9579, 1918; C. 1920, I, 101.)

IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.

- Alexander, J., Bemerkungen über kolloide Metalle. (Engin. Min. Journ. 107, 354; C. 1919, IV, 84.)
- Ambronn, H., Ueber die akzidentelle Doppelbrechung im Zelloidin und in der Zellulose. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, 299; C. 1920, I, 145.)
- Arrhenius, Sv., Die theoretische Deutung von Viskositätsmessungen kolloider Lösungen. (Medd. fr. K. Vetenskaps-Akad. Nobelinst. 3, 22, 1918.)
- Bancroft, W. D., Die Farben der Kolloide. VII. Blaue Federn. (Journ. Physic. Chem. 23, 365; C. 1919, III, 802.)
- Die Farben der Kolloide. VIII. Metallische Farben. (Journ. Physic. Chem. 23, 445, 1919; C. 1920, I, 190.)
- Benoit, A., Ueber das Absorptionsvermögen der Harnsäure gegenüber Farbstoffen. (Compt. rend. soc. de biologie 82, 1051, 1919; C. 1920, I, 168.)
- Ueber den Zustand der Harnsäure in Lösung. (Compt. rend. soc. de biologie 82, 1052, 1919; C. 1920, I, 168.)
- Bracewell, R. S., Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. III. Die chemische Natur der Adsorption von Säuren und Alkalien durch die

- Eiweißmolekel. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1511, 1919; C. 1920, I, 388.)
- Brown, H. J., Die Prinzipien der Diffusion, ihre Analogien und Anwendungen. (Journ. Chem. Soc. London 113, 559, 1918; C. 1919 I, 685.)
- Brunner, E., Einfluß verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd. (Helv. chim. Acta 2, 277; C. 1919, III, 484.)
- Büchner, E. H., u. J. Kalff, von Weimarn's Theorie des kolloiden Zustandes. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 145, 1919; C. 1920, I, 314.)
- Coy, A. W. Mc, H. R. Shidel u. E. A. Trager, Untersuchungen über Oel-Wasseremulsionen. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 1553; C. 1920, II, 49.)
- Fischer, M. H., Kolloidchemische Untersuchungen von Seifen. I. Die Wasserbindungsfähigkeit reiner Seifen. (Chem. Eng. 27, 155; C. 1919, IV, 927.)
- Fürth, R., Versuch einer Spektralphotometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen. (Wien. Ber. [IIa] 127, 27, 1918.)
- Zur Beweglichkeitsbestimmung aus der Brown'schen Bewegung an einem Einzelteilchen. I. (Ann. d. Physik [4] 59, 409; C. 1919, IV, 985.)
- Zur Beweglichkeitsbestimmung aus der Brown'schen Bewegung an einem Einzelteilchen. II. (Ann. d. Physik [4] 60, 77; C. 1919, IV, 986.)
- O., H. Bauer u. H. Piesch, Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten. III. Ueber die Beziehungen des Diffusionsweges zum Diffusionskoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Konzentration des Indikators. (Biochem. Zeitschr. 100, 29, 1919; C. 1920, I, 277.)
- Hardy, W. B., Ein Problem des Vorganges der Schmierung [Geschmeidigmachen]. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38 [I], 7, 1919; C. 1919, IV, 300.)
- Hatschek, E., Eine Studie über die Formen, welche Tropfen und Wirbel einer gelatinierenden Flüssigkeit in verschiedenen koagulierenden Lösungen annehmen. (Proc. Roy. Soc. London [A] 95, 303, 1919; C. 1919, III, 36.)
- Hauser, O., u. H. Herzfeld, Ueber kristallisierte Substanzen mit kolloiden Eigenschaften. Ueber die basischen Zirkonsulfate und den molekularen Zustand des Zirkonsulfats in wässriger Lösung. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 106, 1, 1919; C. 1919, III, 311.)
- Heller, H., Einiges über Liesegang'sche Ringe. (Prometheus 30, 409, 1919; C. 1920, I, 25.)
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Ueber den artspezifischen Bau des Eiweißes. (Biochem. Zeitschr. 99, 204, 1919; C. 1920, I, 221.)
- Holmes, H. N., u. P. H. Fall, Der Einfluß des Alters auf die Peptisierung von Ferriarseniat. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 713; C. 1919, III, 912.)
- Gele durch langsame Neutralisierung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 763; C. 1919, III, 912.)
- W. E. Kaufmann u. H. O. Nicholas, Die Vibration und Synerese von Kiesel säure gellen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1329, 1919; C. 1920, I, 62.)
- Kaufmann, W. v., u. A. Lewite, Ueber die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin und die quantitative Rückverwandlung von Formalinstärke in Stärke, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Farbentons von Jodlösungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 616; C. 1919, I, 609.)

- King, G., Der Dispersitätsgrad der Kolloide und seine Bestimmung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38 [4], 1919; C. 1919, III, 245.)
- Kohlschütter, V., u. P. Haenni, Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 105, 121, 1919; C. 1919, I, 697.)
- u. G. Walther, Zur Kenntnis des Kalkmörtels. Ueber Auflösung und Kolloidisierung fester Stoffe. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 159; C. 1919, IV, 405.)
- Ueber Entladungselektrolyse. Zur Kenntnis der elektrischen Kolloidsynthesen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 309; C. 1919, III, 948.)
- Kruyt, H. R., u. H. G. Adriani, Ueber unregelmäßige Reihen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 658, 1919; C. 1919, III, 455.)
- u. A. E. van Arkel, Ueber den Zusammenhang zwischen Grenzwert und Konzentration bei Goldsolen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 665, 1919; C. 1919, III, 456.)
- Laing, M. E., Der Zustand von Kaliumoleat und Oelsäure in trockenem Alkohol. (Journ. Chem. Soc. London 113, 435; C. 1919, I, 606.)
- Lehmann, R., Ueber die Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Lipide. (Diss. [Leipzig 1918], Verlag Heinrich John, Halle [Saale].)
- Leimdörfer, J., Das Schäumen der Seifen. (Seifens.-Ztg. 46, 273, 317, 1919.)
- Lewis, W. C. Mc C., Eigenschaften des kolloiden Zustandes und seine industrielle Verwertung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38 [1], 1919; C. 1919, IV, 258.)
- Die elektrische Auffassung des kolloiden Zustandes. (Eng. Min. Journ. 107, 696; C. 1919, III, 360.)
- Liesegang, R. Ed., Kohle für Adsorptionszwecke. Fortschritte in den Jahren 1914—1919. (Chem.-Ztg. 44, 89, 1920.)
- Die Verflüssigung von Gelatine und Agar durch Kalksalze. (Farben.-Ztg. 24, 971; C. 1919, IV, 150.)
- Maklakoff, B., Ueber die Milchsilberemulsion. (Zeitschr. f. wiss. Phot. 28, 240, 1919.)
- Mary, A., u. A. Mary, Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch kolloide Kieselsäure. (Compt. rend. 167, 644, 1918; C. 1919, III, 861.)
- Maynard, L. A., Einige Untersuchungen am Kasein. (Journ. Physic. Chem. 23, 145; C. 1919, III, 435.)
- Mellanby, J., Die Zusammensetzung der Stärke. I. Teil. Fällung durch kolloides Eisen. II. Teil. Fällung durch Jod und Elektrolyte. (Biochem. Journ. 13, 28; C. 1919, III, 256.)
- Meyer, J., Ueber kolloides Selen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 80; C. 1919, I, 696.)
- Michaelis, L., u. P. Rona, Erweiterung der Theorie des isoelektrischen Punktes. Die Konkurrenz der anderen Ionen mit den H- und OH'-Ionen bei der Fällung des denaturierten Albumins. (Biochem. Zeitschr. 94, 225; C. 1919, III, 435.)
- Weiteres zur Theorie der Adsorption der Elektrolyte: Die Adsorption der organischen Farbstoffe. (Biochem. Zeitschr. 97, 57; C. 1919, III, 941.)
- Mukherjee, J. N., u. N. N. Sen, Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole. Teil I. Der Einfluß des Abstandes zwischen den Teilchen eines Soles auf seine Beständigkeit. Anomale Schutzwirkung von gelöstem Schwefelwasserstoff. (Journ. Chem. Soc. London 115, 461, 1919; C. 1920, I, 66.)
- Od do, B., Ueber die Zellulose und die Nitrozellulosen. Absorptionsvermögen für Gase und Konstitution. (Gazz. chim. ital. 49 [II], 127, 1919; C. 1920, I, 323.)
- Ornstein, L. S., u. F. Zernike, Die Hysteresiskurve von Kristallaggregaten. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 1477, 1919; C. 1920, I, 144.)
- Parankiewicz, J., Die lichtpositive und lichtnegative Photophorese, untersucht am Schwefel und Selen. (Wien. Ber. [IIa] 127, 1446, 1918.)
- Parsons, T. R., Die Reaktion und das Kohlensäurebindungsvermögen des Blutes, mathematisch behandelt. (Journ. of Physiol. 53, 42, 1919; C. 1920, I, 98.)
- Pauli, Wo., u. J. Matyla, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXII. Zur allgemeinen Chemie der Kaseinate. II. (Biochem. Zeitschr. 99, 219, 1919; C. 1920, I, 221.)
- Pfeiffer, P., Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze. (SB Karlsruher Chem. Ges. 24. Okt. 1919; Chem.-Ztg. 44, 64, 1920.)
- Pietrkowski, G., Die Wirkung des Strophanthins auf Kolloide. [Ultramikroskopische Untersuchungen und Quellungsversuche.] (Biochem. Zeitschr. 98, 92.)
- Quincke, G., Elektrische Zerstäubung von geschmolzenem Siegelack. (Ann. d. Physik [4] 58, 549, 1919; C. 1919, III, 112.)
- Rona, P., u. L. Michaelis, Ueber Adsorption von Elektrolyten durch Kohle. (Biochem. Zeitschr. 94, 240, 1919; C. 1919, III, 409.)
- Ueber die Adsorption der H- und OH-Ionen und der Schwermetallionen durch Kohle. (Biochem. Zeitschr. 97, 85, 1919; C. 1919, III, 942.)
- Rothlin, E., Ueber die Methodik der Viskositätsbestimmung bei organischen Kolloiden. (Biochem. Zeitschr. 98, 34, 1919.)
- Rothmund, V., Ueber das Auftreten von Nebeln bei chemischen Reaktionen. (Monatsh. f. Chem. 39, 571, 1918.)
- Schenck, H. E., Blaues Kupferoxyd. (Journ. Physic. Chem. 23, 283; C. 1919, III, 422.)
- Scherrer, P., Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittelst Röntgenstrahlen. (Gött. Nachr. 1918, 98.)
- Schirmann, M. A., Dispersion und Polychroismus des polarisierten Lichtes, das von Einzelteilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes abgelenkt wird. (Ann. d. Physik [4] 59, 493; C. 1919, III, 905.)
- Schlaepfer, A. U. M., Wasser in Oelemulsionen. (Journ. Chem. Soc. London 113, 522, 1918; C. 1919, II, 697.)
- Schryver, S. B., u. N. E. Speer, Untersuchungen über den Aggregatzustand. IV. Die Ausflockung von Kolloiden durch Salze mit einwertigen organischen Ionen. (Proc. Roy. Soc. London [B] 90, 400, 1919; C. 1919, III, 87.)
- Schwarz, R., Ammoniumsilikat. II. Ammoniak und Silikoameisensäure. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 601; C. 1919, III, 116.)
- Shōji, R., Studien über die Gerinnung. I. Ueber die Geschwindigkeit der Gelbildung und Hydrolyse des Gelatinesols. (Biochem. Journ. 13, 227, 1919; C. 1920, I, 128.)
- Shreve, E. B., Untersuchungen über die Absorption von Wasser durch Gelatine. (Journ. Franklin-Inst. 187, 319; C. 1919, III, 359.)
- Small, J. C., Eine Methode zur Herstellung löslicher Stärke. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 113, 1919, C. 1919, IV, 47.)

- Spiro, K., Zur Lehre von der Wirkung der Salze. (Biochem. Zeitschr. **93**, 384; C. 1919, III, 36.)
- Sulman, H. S., Selektive Adsorption und schaum-bildende Stoffe. (Chem. Trade Journ. **65**, 577, 1919; C. 1920, II, 489.)
- Tolman, R. C., R. H. Gerke, A. P. Brooks, A. G. Herman, R. S. Mulliken u. H. D. W. Smyth, Zusammenhang zwischen der Intensität des Tyndallstrahles und der Teilchengröße. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 575; C. 1919, III, 897.)
- u. R. S. Bracewell, Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. II. Die Quellung des Fibrins in Alkalien. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1503, 1919; C. 1920, I, 387.)
- Voigt, J., Ueber das Verhalten geschützter Silberhydrosole in Elektrolytlösungen und Blutserum. Vorläufige Mitteilung. (Biochem. Zeitschr. **96**, 248, 1919.)
- Vorländer, D., Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 516, 1919; C. 1919, III, 301.)
- Wedekind, E., u. H. Rheinboldt, Die Kongo-farbstoffe und die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **52**, 1013; C. 1919, III, 209.)
- Weiser, H. B., u. J. L. Sherrick, Absorption durch Niederschläge. (Journ. Physic. Chem. **23**, 205; C. 1919, III, 408.)
- Westgren, A., Die Veränderungsgeschwindigkeit der lokalen Teilchenkonzentration in kolloiden Systemen. Zweite Mitteilung. (Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **13**, 18, 1919.)
- Zur Kenntnis der Koagulation. (Ark. f. Kemi, Min. och Geol. **7**, 1, 1918; C. 1919, III, 171.)
- Weyman, G., Das Verhältnis zwischen der Molekularstruktur von Eisenoxyd und seinem Verhalten zu Schwefelwasserstoff. (Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 333, 1918; C. 1919, III, 252.)
- Wilson, J. A., Die Zurückhaltung von Zuckern bei der Diffusion von Säuren in Gelen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 358; C. 1919, III, 299.)
- Zänker, W., Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe. (Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 49; C. 1919, IV, 13.)
- V. Methoden, Apparate, Analyse; mikroskopische Technik; mikrochemische Methoden.*
- Clark, A. B., u. H. A. Lubs, Die Verwendung von Thymosulfophthalein als Indikator bei azidimetrischen Titrationen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1443; C. 1919, II, 540.)
- Danneel, H., u. Elektrizitätswerk Lonza, Verfahren und Apparat zur Herstellung von lockerem Quecksilberoxyd. (D. R. P. 311 173, Kl. 12n vom 11. Jan. 1918; C. 1919, II, 661.)
- Dittler, E., Ueber die Anwendung von kolloider Kieselsäure bei der Eisentitration. (Chem.-Ztg. **43**, 262; C. 1919, IV, 251.)
- Eitel, W., Ueber spaltultramikroskopische Vorrichtungen zur Untersuchung kristallisierter Medien. (Zentralbl. f. Min. u. Geol. **1919**, 74; C. 1919, IV, 103.)
- Faust, O., Viskositätsmengen. (Zeitschr. f. physik. Chem. **93**, 758, 1919; C. 1920, II, 358.)
- Feigl, F., Studien über die Anfärbbarkeit anorganischer Körper. (Oesterr. Chem.-Ztg. **[2]** **22**, 36, 42; C. 1919, IV, 149.)
- Flocken-Agar-Agar. (Pharm. Journ. **[4]** **49**, 251; C. 1919, IV, 1130.)
- Jentzsch, F., Einlichtstarker Monochromator. (Jahrb. f. Phot. u. Reprod.-Techn. S.-A. **6**, 1914.)
- Krömer, K., Zur Feinheitbestimmung des Weinberg-schwefels. (Landw. Jahrb. **52**, Erg.-Bd. **1**, 94; C. 1919, IV, 1087.)
- Maquenne, L., und E. Demoussy, Ueber eine sehr empfindliche Reaktion auf Kupfer. (Compt. rend. **168**, 489; C. 1919, IV, 66.)
- Meigs, E. B., Die quantitative Bestimmung des Phosphors mit dem nephelometrischen Verfahren. (Journ. Biol. Chem. **36**, 335, 1918; C. 1919, II, 642.)
- Moore, R. W., Ein Verfahren zur Erzeugung großer, vollkommener Kristalle aus Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1060; C. 1919, III, 1039.)
- Pettyohn, E., Messungen der Dicke von auf Glas und Sand gebildeten Häuten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 477, 1919; C. 1919, III, 898.)
- Pollard, W. B., Die Anwendung von o-Toluidin zur kolorimetrischen Bestimmung von Gold. (Chem. News **118**, 162; C. 1919, IV, 349.)
- Scheffer, W., Systematische Zusammenstellung und Uebersicht der mikroskopischen Objektstruktur, der mikroskopischen Beleuchtungsmöglichkeiten und ihres Zusammenhanges. (Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **36**, 17, 1919; C. 1920, II, 114.)
- Schorlemmer, K., Ueber neue Filter. (Colleg. **1919**, 46; C. 1919, IV, 1.)
- Schulz, H., Die Messung innerer Kräfte mit Hilfe optischer Methoden. (Sprechs. **1920**, 3.)
- Small, J. C., Die quantitative Bestimmung der löslichen Stärke in Gegenwart von Stärke und den hydrolytischen Spaltprodukten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 107, 1919; C. 1919, IV, 47.)
- Tsakalotos, D. E., u. D. Dalmas, Die rote Jod-Tanninreaktion. (Bull. Soc. Chim. de France **[4]** **25**, 80, 1919; C. 1919, IV, 885.)
- Windisch, W., u. W. Dietrich, Neue Wege zur Bestimmung der Azidität in Würzen, Bieren und anderen physiologischen Flüssigkeiten. II. Untersuchungen an Phosphatgemischen unter Benutzung oberflächenaktiver Körper alkalischer Natur als Titrationsindikatoren. (Wchschr. f. Brauerei **36**, 379, 387, 1919; C. 1920, II, 341.)
- Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. II. (Biochem. Zeitschr. **100**, 130, 1919.)
- Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. III. Untersuchungen an Karbonaten und Phosphat-Karbonatgemischen unter Verwendung oberflächenaktiver Indikatoren saurer und alkalischer Natur. (Biochem. Zeitschr. **101**, 82, 1919.)
- Zsigmondy, R., und G. Jander, Die chemische Analyse mit Membranfiltern. (Zeitschr. f. anal. Chem. **58**, 241; C. 1919, IV, 890.)
- VI. Kosmische Physik.*
- Ahlgrimm, F., Zur Theorie der atmosphärischen Polarisation. (S.-A. Jahrb. d. Hamb. Wiss. Anst. **32**, 66 S., 1914.)
- Richarz, F., Ueber die Farbe des Mondes; Farbenerscheinungen an Wasserfällen und an Wolken. (SB. Ges. Bef. ges. Naturwiss. Marburg **1**, 11, 1917.)
- Schmauß, A., Analogie der Wolken und Niederschlagsbildung mit chemischen Vorgängen. (SB. Münch. Pharm. Ges. **31**, Okt. 1919; Chem.-Ztg. **1919**, 884.)

- Spijkerboer, J., Zerstreuung des Lichts und Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe. (Diss. Utrecht 1917, holland.; Arch. Néerl. [III A] 5, 1, 1918.)
- Wigand, A., Die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre. (Ann. d. Physik [4] 59, 689; C. 1919, III, 949.)
- Zerner, F., Zur physikalischen Theorie der Kometenschweife. (Physik. Zeitschr. 20, 93, 1919.)

VII. Mineralogie und Agrikulturchemie.

- Blanck, E., Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie. (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. 15, 99, 1919; C. 1920, I, 311.)
- Dauzère, C., Ueber die Bildung der Basaltsäulen. (Compt. rend. 169, 76, 1919; C. 1920, I, 152.)
- Dean, R. S., Die Bildung der Feuersteine von Missouri. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 45, 411; 1918; C. 1919, III, 41.)
- Doelter, C., Ueber die Farben der Mineralien. Naturwiss. 8, 21; C. 1920, I, 360.)
- Hissink, D. J., Adsorptiv ungesättigte Bodenarten. 27. Jaarverslag 1917/18 van het Technolog. Gezelschap te Delft 1918, 129; C. 1919, III, 770.)
- Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden. Ueber die Bindungsstärke des Erdbodens für adsorptiv gebundene Basen. (Chem. Weekbl. 16, 1128; C. 1919, III, 940.)
- Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden. V. Einiges über die Bedeutung des Adsorptionsvermögens des Bodens für die Praxis. (Kultur 31, 1920, Groningen Sep. v. Vf, 11 S.; C. 1920, I, 312.)
- Holmes, Untersuchung der Laterite von Portugiesisch-Ostafrika. (Geol. Mag. 1914, 529; Zeitschr. d. Ges. f. Erdkunde, Berlin 1917, 256; Bied. Zentralbl. f. Argrik.-Chem. 48, 52; C. 1919, III, 9.)
- Leitmeier, H., u. M. Goldschlag, Xanthosiderit von Schendlegg. [Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildung von braunem Glaskopf.] (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1917, 473; C. 1919, III, 123.)
- Martin, u. Wirbel, Chemische Reaktionen des Bodens. (Ann. Chim. analyt. appl. [III] 1, 246; C. 1919, III, 896.)
- Monographien zur Torfindustrie. (77 S., 24 Abb. im Text. Preis 5 Mk. Verl. Albert Seydel, Berlin.)
- Philippi, E., Torfkraftwerke und Nebenproduktenanlagen. (Verl. Julius Springer, Berlin. Preis 10 Mk.)
- Ramann, E., u. A. Spengel, Zur Kenntnis der Bodensorption. (Landw. Vers.-Stat. 92, 127; C. 1919, III, 680.)
- Reis, O. M., Einzelheiten über Bau und Entstehung von Enhydros, Kalzitachiat und Achat. I. u. II. Teil. (Sonderabdr. a. d. Geognost. Jahresh. 1916 17 u. 1918. 29. 30. u. 31. Jahrg. München, Verl. v. Pyloty & Soehle.)
- Rinne, F., Bemerkungen über die Modifikationsänderungen kristalliner Stoffe. (Leipz. Ber. 71, 81, 1918.)
- Zum Feinbau isomorpher Stoffe. (Zentralbl. f. Min. 1919, 161.)
- Ueber die Modifikationen kristalliner Stoffe. (Naturw. 7, 503, 1919.)
- Schneider, W., Ueber eine alkalilösliche Braunkohle aus dem Niederlausitzer Braunkohlengebiet. [Experimentelles in Gemeinschaft mit O. Jantsch.] (Gesammelte Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle 3, 164, 1918; C. 1919, IV, 1072.)

- Smith, C. C. u. A. R. Pickett, Die Ausflockung bei der Flotation. (Eng. Min. Journ. 107, 365; C. 1919, IV, 78.)
- Tammann, G., Die Entstehung des muscheligen Bruches. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, 218; C. 1920, I, 151.)
- Tschermak, G., v., Der chemische Bestand und das Verhalten der Zeolithe. II. Teil. (SB. K. Akad. Wiss. Wien 1918; C. 1919, III, 184.)
- Voigt, W., Struktur und Elastizitätstheorie regulärer Kristalle. (Gött. Nachr. 1918, 121.)
- Viola, C., Ueber das Gesetz von Curie. (Compt. rend. 167, 342, 1918; C. 1919, III, 120.)
- Weigel, O., Die Wasserbindung in den Zeolithen. (SB. d. Ges. z. Beförderung d. gesamt. Naturwiss. zu Marburg 1919, Nr. 5, 1, Sep. v. VI.; C. 1920, I, 242.)

VIII. Biochemie und Physiologie.

- Adler, L., Ueber Lichtwirkungen auf überlebende glattnuskelige Organe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85, 152, 1919; C. 1920, I, 270.)
- Angerer, K. v., Ueber die Oberfläche der Mikroorganismen. (Arch. f. Hyg. 88, 274; C. 1919, III, 890.)
- Bauer, J., u. B. Aschner, Ueber die Durchlässigkeit der Gefäße. (Wien. klin. Wchschr. 32, 1204, 1919; C. 1920, I, 305.)
- Baur, E., Notiz zur Theorie des Muskelmotors. (Biochem. Zeitschr. 94, 44, 1919; C. 1919, III, 204.)
- Belák, A., Eine neue Methode zur Bestimmung der Gerinnungszeit des Blutes. (Deutsch. med. Wchschr. 45, 433; C. 1919, IV, 38.)
- Boenheim, F., Die Oberflächenspannung des Mageninhalts, sowie ihre Veränderung bei natürlichen und künstlichen Verdauungsversuchen. (Biochem. Zeitschr. 94, 174, 1919.)
- Boresch, K., Ueber den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blattzellen von Fontinalis antipyretica. [Mit besonderer Berücksichtigung der Alkaloide.] (Biochem. Zeitschr. 101, 110, 1919.)
- Böttcher, W., Ueber die Bedeutung der Sekrete der männlichen, akzessorischen Geschlechtsdrüsen. (Münch. med. Wchschr. 67, 45; C. 1920, I, 350.)
- Briggs, J. F., Chloraminreaktionen der Eiweißstoffe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 447; C. 1919, I, 658.)
- Brinkmann, R., Einige Bemerkungen über die Bedeutung des Blutkalks. (Biochem. Zeitschr. 95, 101, 1919.)
- Colin, H., u. A. Chaudun, Ueber das Wirkungsgesetz der Sucrase: Einfluß der inneren Reibung auf die Hydrolysegeschwindigkeit. (Compt. rend. 168, 1274; C. 1919, III, 826.)
- Commandon, J., „Taktismen“, hervorgerufen von Stärke auf Leukozyten-Umhüllung der Kohle [kinematographische Aufnahme]. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1171, 1919; C. 1920, I, 399.)
- Doumer, E., Ueber paraffinierte Stärke. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 443; C. 1919, III, 390.)
- Dubois, R., Symbiotische anärobe und photogene Pseudozellen. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1016, 1919; C. 1920, I, 267.)
- Duhamel, B. G., Eine biologische Reaktion des kolloiden Schwefels. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 508; C. 1919, III, 396.)
- Speicherung der intravenös eingeführten kolloiden Metalle und Metalloide in der Leber. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 724; C. 1919, III, 831.)

- Duhamel, B. G., u. R. Thieulin, Lokalisation des elektrischen kolloiden Goldes in den Organen. (Compt. rend. soc. biol. 82, 1178, 1919; C. 1920, I, 393.)
- Euler, H. v., u. O. Svanberg, Zur Kenntnis der Pektase-Wirkung. (Biochem. Zeitschr. 100, 271, 1919.)
- Fodor, A., Forschungen über Fermentwirkung. VI. Mitteilung. Experimentelle und theoretische Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkung. (Fermentforschung 3, 193, 1920; C. 1920, I, 471.)
- Friedberger, E., Eine neue Methode (Kapillarsteigmethode) zur Trennung von Thyphus und Koli nebst allgemeinen Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien im Filtrierpapier. (Münch. med. Wchschr. 66, 1372; C. 1920, I, 263.)
- Giaja, J., Gebrauch der Fermente für das Studium der Zellphysiologie: Die ihrer Membran beraubte Hefezelle. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 719; C. 1919, III, 826.)
- Gildemeister, E., Ueber den Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen. (Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. 83, 497, 1919; C. 1920, I, 90)
- u. K. Günther, Ueber die Aussalzbarekeit der Bakterien durch Magnesiumsulfat. (Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. 83, 391; C. 1919, III, 827.)
- M., u. Sch. Jussuf, Ueber die angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit. (Biochem. Zeitschr. 96, 241, 1919.)
- Girard, P., Physikalisches Schema, das zum Studium der mineralischen Ernährung der Zelle dienen kann. (Compt. rend. l'Acad. des sciences 168, 1335; C. 1919, III, 760.)
- u. R. Audubert, Die elektrischen Ladungen der Mikroben und ihre Oberflächenspannung. (Compt. rend. 167, 351, 1918; C. 1919, III, 165.)
- Haehn, H., Die Zerlegung der Kartoffel-Tyrosinase in Komponenten (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 2029, 1919.)
- Hári, P., Ueber die Lichtabsorption neutraler Lösungen von Oxyhämoglobin. (Biochem. Zeitschr. 95, 257, 1919.)
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VII. Die Muskelkontraktion. (Biochem. Zeitschr. 94, 1, 1919.)
- Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Ueber den antispezifischen Bau des Eiweißes. (Biochem. Zeitschr. 99, 204.)
- Zur Chemie des Blutfarbstoffes. (Biochem. Zeitschr. 100, 64, 1919.)
- Jacoby, M., Ueber den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 558; C. 1919, I, 609.)
- Jastrowitz, H., Ueber die biologische Wirkung des Thoriums. (Biochem. Zeitschr. 94, 313, 1919.)
- Klinger, R., Ueber die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier. (Münch. med. Wchschr. 67, 74; C. 1920, I, 390.)
- Leblond, E., Der Solzustand in seinen Beziehungen zur funktionellen Tätigkeit des Protoplasmas. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1220, 1919; C. 1920, I, 293.)
- Levi, G., Betrachtungen über die physikalische Konstitution des Zytoplasmas auf Grund neuer morphologischer Befunde über die in vitro gezüchteten Zellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27, II, 136, 1918; C. 1919, III, 164.)
- Lillie, R. S., G. H. A. Clowes u. R. Chambers, Ueber das Eindringen von Dichloräthylsulfid (Senf-gas) in Meeresorganismen und den Mechanismus seiner zerstörenden Wirkung auf das Protoplasma. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14, 75, 1919; C. 1920, I, 394.)
- Löhner, L., Ueber keimfreie Höfe und Randwulstbildungen* als biologische Folgen oligodynamischer Metallwirkungen. (Wien. klin. Wchschr. 32, 911; C. 1919, III, 890.)
- Milroyl, Th. H., u. J. F. Donegan, Die Bedeutung der Pasmaeiweißstoffe bei der Diffusion. (Biochem. Journ. 13, 258, 1919; C. 1920, I, 182.)
- Neuberg, C., Die physikalisch-chemische Betrachtung der Gärungsvorgänge. Zugleich Äußerungen zu Wo. Ostwald's Bemerkungen über die Neuberg'sche Gärungstheorie. (Biochem. Zeitschr. 100, 289, 1919.)
- Nothmann-Zuckerkancl, H., Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. III. Ueber den Einfluß von Neutralsalzen und einigen Nichteletrolyten auf die Giftwirkung von Alkoholen auf Pflanzenzellen. (Internat. Zeitschr. f. Physik.-Chem. Biol. 2, 19; Bot. Zentralbl. 40 [1], 326; C. 1919, III, 924.)
- Ostwald, Wo., Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neuberg's Gärungstheorie. (Biochem. Zeitschr. 100, 279, 1919.)
- Pauli, W., Znr Theorie der Muskelkontraktion. Entgegnung. (Biochem. Zeitschr. 96, 362, 1919.)
- Przibram, K., Ueber die ungeordnete Bewegung niederer Tiere. II. (Arch. f. Entwicklungsmech. 43, 20, 1917.)
- Putter, E., Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier. (Arch. f. Hyg. 89, 71; C. 1920, I, 389.)
- Rockwood, E. W., Die Wirkung neutraler Salze auf die Wirksamkeit des Ptyalins. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 228, 1919; C. 1919, III, 800.)
- Salus, G., Oligodynamische Metallwirkungen. (Wien. klin. Wchschr. 32, 1220, 1919; C. 1920, I, 296.)
- Saxl, P., Neue Beobachtungen über die Fernwirkung oligodynamisch wirkender Substanzen. (Wien. klin. Wchschr. 32, 975; C. 1919, III, 1067.)
- Siebeck, R., Ueber den Chloraustausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lösung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85, 214, 1919; C. 1920, I, 275.)
- Sollmann, T., Lokalanästhetika: Füllen sie Eiweißstoffe? (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14, 135, 1919; C. 1920, I, 395.)
- Spruit, C., Ueber den Einfluß von Elektrolyten auf die Beweglichkeit von Chlamydomonas variabilis Dangeard. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 757, 1919; C. 1919, III, 396.)
- Stiles, W., u. F. Kidd, Der Einfluß der Außenkonzentration auf die Lage des Gleichgewichts bei der Salzaufnahme durch Pflanzenzellen. (Proc. Roy. Soc. London [B] 90, 448, 1919; C. 1919, III, 272.)
- Vergleich der Absorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Salze durch Pflanzengewebe. (Proc. Soc. London [B] 96, 487, 1919; C. 1919, III, 495.)
- Straub, H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. III. Die Chlorionenpermeabilität menschlicher Erythrozyten. (Biochem. Zeitschr. 98, 205.)
- Blutgasanalysen. IV. Der Einfluß der Alkalkationen auf Hämoglobin und Zellmembran. (Biochem. Zeitschr. 98, 228.)

- Streck, A., Ueber die oligodynamische Wirkung des Kupfers auf Bakterien. (Hyg. Rundsch. 29, 685, 717, 1919; C. 1920, I, 91.)
- Traube, J., u. H. Rosenstein, Ueber die Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf Pflanzensamen. (Biochem. Zeitschr. 95, 85; C. 1919, III, 386.)
- Toennissen, E., Ueber die chemische Beschaffenheit der Bakterienhüllen, und über die Gewinnung der Eiweißsubstanzen aus dem Innern der Bakterienzelle. (Münch. med. Wochschr. 66, 1412, 1919; C. 1920, I, 268.)
- Valentin, F., Ueber die fettähnlichen Substanzen im Glaskörper des Pferdeauges. (Journ. f. physiol. Chem. 105, 33, 1919; C. 1919, III, 440.)
- Vlès, F., Ueber einige optische Eigenschaften der Bakterienemulsionen. (Compt. rend. 168, 575; C. 1919, IV, 41.)
- Ueber die Lichtdurchlässigkeit der Emulsionen von Bakterien und Blutkörperchen. (Compt. rend. 168, 794; C. 1919, IV, 67.)
- Weil, A., Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaus. (Pflüger's Arch. f. d. gesamte Physiol. d. Menschen u. Tiere, Sonderabdr. 179, 1/3. Verl. Julius Springer, Berlin 1920.)
- Winterstein, H., Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung narkotischer Stoffe. [Nach Versuchen von Frl. Else Hirschberg.] (Biochem. Zeitschr. 100, 81, 1919.)
- Wohlgemuth, J., Ueber den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. Schlußwort an Frl. G. Woker. (Biochem. Zeitschr. 99, 316.)
- Woker, G., Zur Theorie der Diastasewirkung. (Biochem. Zeitschr. 99, 307.)
- Wood, J. T., Mitteilung über Trypsin und ein neues Verfahren zur Reinigung von Enzymen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 313, 1918; C. 1919, I, 751.)
- Zeehuisen, H., Ueber den Zusammenhang bei Riechstoffen zwischen der elektrischen Aufladung bei Verstäubung und der Geruchsintensität. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 11, 1919; C. 1920, I, 234.)
- Zikes, H., Neue Methoden der Zählung von Mikroorganismen, um verschiedene Arten in etwa gleicher Zellenzahl zur Aussaat zu bringen. (Allg. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 47, 329, 1919; C. 1920, I, 390.)
- IX. Medizin und Pharmakologie.*
- Arric, L. F. de, Wirkung kolloider Metalle auf das Diphtherietoxin. (Compt. rend. soc. de biologie 82, 1143, 1919; C. 1920, I, 235.)
- Barthélémy, Das endgültige Ueberleben weißgebluteter Hunde, durch ein anderes Mittel als Bluttransfusion gewonnen. (Compt. rend. 169, 1020, 1919; C. 1920, I, 306.)
- Bechhold, H., Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxin. (Arbeiten aus d. Inst. f. experim. Therapie u. d. Georg-Speyer-Hause zu Frankfurt a. M. 7, 27, 1919, Sep. v. Vf.; C. 1920, I, 235.)
- Belák, A., Die Wirkungsweise der Verbandstoffe in physiologisch-chemischer Hinsicht. (Biochem. Zeitschr. 96, 203, 1919.)
- Die Wirkungsweise der Streupulver in physiologisch-chemischer Hinsicht. (Biochem. Zeitschr. 96, 217, 1919.)
- Castel, J. du, u. M. Dufour, Die Reaktion auf kolloides Gold im Verlauf von Grippe-Bronchopneumonien. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 429; C. 1919, III, 396.)
- Corridi, L., Beitrag zur Pharmakologie der Blutbereitungsorgane. Wirkung des kolloiden Mangans. [Vorläufige Mitteilung.] (Arch. Pharmacologia experim. 25, 299, 1918; C. 1919, III, 67.)
- Dold, H., Ueber Seroskopie und einige Ergebnisse seroskopischer Beobachtung. (Deutsch. med. Wochenschr. 46, 62; C. 1920, II, 363.)
- Duhamel, B. G., u. R. Thieulin, Ueber die Giftigkeit des kolloiden Goldes. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1096, 1919; C. 1920, I, 179.)
- Wirkung der intravenösen Injektionen von kolloidem Gold auf das Herz, den Blutdruck und die Atmung. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1198, 1919; C. 1920, I, 301.)
- Eder, R., Ueber kolloide Arzneimittel. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1918, Nr. 29/33.)
- Eisenberg, Ph., Ueber Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen. I. Mitteilung: Ueber die diagnostische Verwendbarkeit der Säureagglutination. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 83, 70; C. 1919, III, 59.)
- Ueber Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen. II. Mitteilung: Ueber den Mechanismus der Säureagglutination. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 83, 472, 1919; C. 1919, III, 1066.)
- Ueber Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen. III. Mitteilung: Ueber die sogenannte chemische Agglutination. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 83, 561, 1919; C. 1920, I, 131.)
- Fränkel, E., Beiträge zur Theorie von Serumreaktionen bei Lues und Carcinom. I. (Münch. med. Wochenschr. 66, 1047; C. 1919, III, 1027.)
- Untersuchungen mit der Flockungsreaktion nach Sachs-Georgi. (Deutsch. med. Wochenschr. 45, 1022; C. 1919, IV, 897.)
- Friedenthal, H., Absolute und relative Desinfektionskraft von Elementen und chemischen Verbindungen. (Biochem. Zeitschr. 94, 47, 1919.)
- Frommherz, Neue Ausflockungsmethoden zum Luesnachweis. (Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 59, 931, 1919; C. 1920, II, 231.)
- Gaetgens, W., Die Serodiagnostik der Syphilis mittelst der Ausflockungsreaktion nach Sachs und Georgi. (Münch. med. Wochenschr. 66, 933; C. 1919, IV, 860.)
- Gutfeld, F. v., Ueber experimentelle und praktische Versuche zum Typhusbazillennachweis mittelst Adsorbentien. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 83, 102; C. 1919, IV, 351.)
- Hanzlik, P. J., u. C. M. Weidenthal, Die Wirksamkeit thromboplastischer Mittel auf die Gerinnung von Plasma und Blut im Gase und ihre Beständigkeit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14, 157, 1919; C. 1920, I, 396.)
- Hauck, L., Die Bedeutung der Sachs-Georgi'schen Ausflockungsmethode für die Serodiagnose der Syphilis. (Münch. med. Wochenschr. 66, 1413, 1919; C. 1920, II, 265.)
- Henzeval, Ueber die spezifische Wirkung des Euglobulins des Serums Geimpfter. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1071, 1919; C. 1920, I, 183.)
- Ueber die Wirkung des Impfglobulins auf den Geimpften. Adsorption des Virus durch das normale Euglobulin. (Compt. rend. soc. de biol. 82, 1074, 1919; C. 1920, I, 184.)

- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Chemische Studien zu Physiologie und Pathologie. VI. Zur Biochemie der Oxydationen. [Zellatmung; Oxydationsfermente; zur Theorie der Narkose.] (Biochem. Zeitschr. **93**, 324, 1919.)
- Heubner, W., Die „physikalische Theorie“ der pharmakologischen Wirkungen. Bemerkungen zu J. Traube's Abhandlung. (Biochem. Zeitschr. **101**, 54, 1919.)
- Hirsch, P., Immunochemische Studien. III. K. Langenstraß, Untersuchungen über spezifische Niederschläge mittelst des Interferometers. (Fermentforsch. **3**, 1, 1919; C. 1920, I, 47.)
- Homer, A., Ein Vergleich zwischen der Fällung antioxischer Seren durch Natriumsulfat und durch Ammoniumsulfat. (Biochem. Journ. **13**, 278, 1919; C. 1920, II, 222.)
- Kafka, V., Zur Liquordiagnostik der infektiösen nichtluetischen Meningitis. (Deutsch. med. Wochenschr. **45**, 764; C. 1919, IV, 398.)
- Kestner, O., Isovisköse physiologische Kochsalzlösung. (Münch. med. Wochenschr. **66**, 1086; C. 1919, III, 925.)
- Kolle, W., u. R. Ritz, Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Silbers und seiner Verbindungen auf die Kaninchensyphilis, mit besonderer Berücksichtigung des Silbersalvarsans. (Deutsch. med. Wochenschr. **45**, 481; C. 1919, III, 70.)
— Weitere Mitteilungen über Silbersalvarsan. (Deutsch. med. Wochenschr. **46**, 33; C. 1920, I, 347.)
- Kopaczewski, W., Die Rolle der physikalischen Phänomene bei der Entstehung des „anaphylatoxischen“ Shocks. (Compt. rend. soc. de biol. **82**, 590; C. 1919, III, 403.)
- Kühn, A., Kieselsäure und Tuberkulose. (Therap. Monatsh. **33**, 201; C. 1919, III, 235.)
- Kyrle, J., R. Brandt u. F. Mras, Ueber die Goldsolreaktion im Liquor Syphilitischer, ihr Verhalten zu anderen Liquorreaktionen und ihre klinische Brauchbarkeit und Bedeutung. (Wien. klin. Wochenschr. **33**, 1; C. 1920, II, 321.)
- Lange, C., Ueber Jod-Stärkereaktion und ihre Verwendung für eine kolorimetrische Eiweißbestimmung bei Immunitätsprozessen. (Biochem. Zeitschr. **95**, 46, 1919.)
- Lindig, P., Das Kasein als Heilmittel. Ein Beitrag zur Frage nach dem Wesen und dem wirksamen Faktor der Milchtherapie. (Münch. med. Wochenschr. **66**, 921; C. 1919, III, 834.)
- Loewe, S., Pharmakologische Grundlagen für die Kolchikumtherapie der Gicht. (Therapeut. Halbmonatsh. **34**, 5; C. 1920, I, 302.)
- Luithlen, F., Abortive Chemotherapie akuter Ophthalmoblennorrhöen. (Münch. med. Wochenschr. **65**, 447; C. 1919, III, 69.)
- Madinaveitia, A., Die Oxyproteinsäure im Urin und Blut Krebskranker. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [II] **17**, 136; C. 1919, IV, 812.)
- Meinicke, E., Zum Nachweis der Syphilis durch Ausflockungsreaktionen. (Deutsch. med. Wochenschr. **46**, 13; C. 1920, II, 363.)
- Meltzer, S. J., Die Anwendung einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat gegen Verbürhungen und Verbrennungen. (Journ. Pharm. and Exp. Therap. **12**, 211, 1918; C. 1919, III, 24.)
- Michaelis, L., Ueber die Bedeutung der Magensaftsäure. (Deutsch. med. Wochenschr. **46**, 126; C. 1920, I, 392.)
- Mittchell, C., Nachweis von Azidose durch die Prüfung des Harns. (Medical Record 1919, März; Journ. Pharm. et Chim. [7] **20**, 31, 1919; C. 1920, II, 265.)
- Mras, F., u. R. Brandt, Beitrag zur Frage der Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis. [Untersuchungen am Leichenliquor.] (Wien. klin. Wochenschr. **32**, 1021, 1919; C. 1920, I, 52.)
- Oppenheim, F., u. L. Wacker, Das Ausbleiben der postmortalen Säurebildung im Muskel als Ursache der verschiedenen Intensität der Totenstarre menschlicher Leichen. (Berl. klin. Wochenschr. **56**, 990, 1919; C. 1920, I, 24.)
- Przibram, K., Bemerkung zu S. v. Prowazek's Arbeit. Weitere Untersuchungen über das Vakzinevirus. (Zentralbl. f. Bakt. **27**, 158, 1914.)
- Redonnet, T. A., Beiträge zur Theorie der Narkose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **84**, 339; C. 1919, III, 72.)
- Richet, Ch., Injektionen von Gummi oder Plasma nach Aderlaß. (Compt. rend. **169**, 1072, 1919; C. 1920, I, 306.)
- Ronchèse, A. D., Ueber die zahlenmäßige Bewertung der Intensität der Reaktion nach Bordet-Wassermann. (Compt. rend. soc. de biol. **83**, 18; C. 1920, II, 479.)
- Sachs, H., u. W. Georgi, Zur Kritik des serologischen Luesnachweises mittelst Ausflockung. (Münch. med. Wochenschr. **66**, 440; C. 1919, IV, 41.)
- Schorn, H., Zur Anwendung des Kollargols [Heyden] in der Augenheilkunde. (Deutsch. med. Wochenschr. **45**, 826; C. 1919, IV, 479.)
- Starkenstein, E., Proteinkörpertherapie und Entzündungshemmung. [Experimentelle und klinische Untersuchungen.] (Münch. med. Wochenschr. **66**, 205; C. 1919, I, 766.)
- Traube, J., Die physikalische Theorie der Arzneimittel und Giftwirkung. (Biochem. Zeitschr. **98**, 177.)
— Die Oberflächenaktivität der Homologen des Hydrochinins und deren Toxine. Beitrag zur Theorie der Desinfektion. (Biochem. Zeitschr. **98**, 177.)
— Zu den Theorien der Narkose. (Pflüger's Arch. d. Physiol. **176**, 70; C. 1919, III, 835.)
- Ulbrichs, B., Ueber kombinierte Gold- und Strahlenbehandlung bei der Drüsentuberkulose. (Deutsch. med. Wochenschr. **46**, 14; C. 1920, I, 346.)
- Westér, D. H., Eigenartiger Verlauf der ureolytischen Wirkung eines auf 37° erwärmten Sojabohnenextraktes. (Chem. Weekbl. **16**, 1461, 1919; C. 1920, I, 177.)

X. Technik.

b) Metallurgie

- Allen, A. W., Metallurgie von Gold und Silber. (Eng. Min. Journ. **107**, 92; C. 1919, IV, 82.)
— Der Flotationsprozeß. (Eng. Min. Journ. **107**, 97; C. 1919, IV, 78.)
— G. L., Flotation von oxydischen Bleierzen. (Chem. Metallurg. Eng. **20**, 169; C. 1919, IV, 81.)
- Arnold, H., Ueber die Struktur von Metallüberzügen, die nach dem Metallspritzverfahren hergestellt sind. (Zeitschr. f. anorg. Chem. **99**, 67, 1917.)
- Bellis, A. E., Der Einfluß der Zeit bei der Wärmebehandlung des Stahls. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. **1918**, 331; C. 1919, III, 974.)
- Bemerkungen über Störungen bei der Flotation durch Kolloide. (Eng. Min. Journ. **108**, 510, 1919; C. 1920, II, 79.)

- Buchner, G., Die Metallfärbungen in ihrer Beziehung zur Kolloidchemie, mit Hinblick auf die japanischen Färbungsverfahren. (Bayer. Ind.- und Gewerbeblatt 105, 144; C. 1919, III, 973.)
- Zur Kenntnis der elektrolytischen Metallabscheidungen nach Art der technischen galvanischen Niederschläge im Zusammenhang mit kolloidalen Vorgängen. (Bayer. Ind.- und Gewerbeblatt 105, 151; C. 1919, III, 1039.)
- Das Metallspritzverfahren. (Zentralbl. f. Hütten- u. Walzw. 23, 570, 601, 631, 668; C. 1919, IV, 912.)
- Del Mar, A., Zerkleinerung von Erzen in Kugelmöhlen. (Eng. Min. Journ. 106, 14, 1918; C. 1919, II, 570.)
- Dejean, N. P., Ueber die Bildung von Troostit und Martensit. (Compt. rend. 165, 182, 1917.)
- Desch, C. H., Die Erstarrung von Metallen aus dem flüssigem Zustande. (Engin. 108, 612, 1919; C. 1920, I, 319.)
- Die Heißluftspritzverzinkung. (Zentralbl. f. Hütten- u. Walzw. 23, 679; C. 1919, IV, 912.)
- Drewes, E., Untersuchungen über die mechanische Aufbereitung. (Metall u. Erz 16, 1919 [N. F. Bd. 7], 297.)
- Gripenberg, W. S., Einwirkung mechanischer Bearbeitung auf die Oberflächenschichten metallischen Selens. (Physik. Zeitschr. 19, 429, 1918.)
- Guertler, W., Die Bedeutung der Dispersoidchemie für die Metallkunde. (Zeitschr. f. Metallk. 11, 61, 1919; C. 1920, II, 336.)
- Hommel, W., Die Verarbeitung komplexer Erze und Hüttenprodukte. (Metall u. Erz 16, 501, 559, 1919; C. 1920, II, 237.)
- Jeffries, Z., Wirkung der Temperatur, der Deformation und der Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle. (Diss. Harvard-Universität 1918; Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 575; C. 1919, IV, 271.)
- Johns, C., Ueber den festen und flüssigen Zustand des Stahls. (Eng. 107, 721, 1919; C. 1919, IV, 453.)
- Le Chatelier, H., Das Härten von Stahl. (Compt. rend. 165, 172, 1917.)
- u. E. L. Dupuy, Ueber die Heterogenität des Stahls. (Compt. rend. 165, 349, 1917.)
- u. B. Bogitch, Ueber die Heterogenität des Stahls. (Compt. rend. 167, 472, 1918; C. 1919, II, 667.)
- Lennox, L. W., Zerkleinerungswiderstand verschiedener Erze. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1918, 1255; C. 1919, II, 570.)
- Mallock, A., Notiz über gewisse farbige Interferenzbanden und die Farben von abgeschrecktem Stahl. (Proc. Roy. Soc. London [A] 94, 561; C. 1919, II, 575.)
- Merica, P. D., u. L. J. Gurevich, Graphitisierung von weißem Gußeisen beim Glühen. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 1063; C. 1919, IV, 825.)
- Payne, C. Q., Zerkleinerungswiderstand verschiedener Erze. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1918, 1564; C. 1919, IV, 1047.)
- Pearce, J. A., Kolloide bei der Flotation. (Chem. Metallurg. Eng. 20, 52; C. 1919, IV, 78.)
- Portevin, A., u. Garvin, Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Umwandlungstemperatur und auf die Struktur von Kohlenstoffstahl. (Compt. rend. 164, 885, 1917.)
- Rinne, F., Zur metallographischen Leptonenlehre. (Zeitschr. f. Metallk. 11, 77, 1919; C. 1920, II, 337.)
- Rosenhain, W., u. S. L. Archbutt, Ueber den interkristallinen Bruch von Metallen unter längerer Beanspruchung. (Proc. Roy. Soc. London [A] 96, 55; C. 1919, III, 805.)
- Seidell, L. R., u. G. J. Horvitz, Beziehungen zwischen der Mikrostruktur und der Aenderung anderer physikalischer Eigenschaften bei der Wärmebehandlung von Aluminiumbronzen. (Chem. Metallurg. Eng. 21, 179; C. 1919, III, 1041.)
- Silverman, A., u. P. D. Neckerman, Der Silberbelag des Glases. (Trans. Amer. Ceram. Soc. 17; Keram. Rundsch. 27, 351, 1919; C. 1920, II, 278.)
- Smith, F. G., Kornwachstum in α -Messing. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, 1361; C. 1920, II, 12.)
- Taggart, A. F., Aufzeichnung von Laboratoriums-Flotationsversuchen. (Eng. Min. Journ. 106, 751; C. 1919, II, 571.)
- Tammann, G., Ueber Anlauffarben von Metallen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, 225; C. 1920, I, 148.)
- Vageler, Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie. (SB. Ges. Deutsch. Metallhütten- u. Bergleute Berlin, 9. Dezbr. 1919; Chem. Ztg. 44, 160, 1920.)
- Zies, E. G., E. T. Allen u. H. E. Merwin, Einige bei der sekundären Kupfersulfidanreicherung auftretende Reaktionen. (Econ. Geol. 11, 407, 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1918, 277, 1919; C. 1920, I, 282.)
- c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.
- Aufbereitung von Betonkies. (Zement 9, 56; C. 1920, II, 487.)
- Arnold, H., Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. (Chem. Ztg. 44, 20, 1920; C. 1920, II, 486.)
- Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. (Chem. Ztg. 1920, 20; Zuschrift.)
- Bock, L., Ueber Ultramarin. (Farben-Ztg. 25, 672; C. 1920, II, 403.)
- Cobenzl, A., Bauxit als Körperfarbe. (Farben-Ztg. 25, 20, 1919; C. 1920, II, 86.)
- Die Tonerdesalze in der Farbenfabrikation. (Farben-Ztg. 24, 1120, 1919.)
- Endell, Ueber hochwertige Spezialportlandzemente. (Zement 9, 25; C. 1920, II, 486.)
- Killig, F., Die Wärmeerscheinungen beim Abbinden von Portlandzement. Normalbinder-Schnellbinder-Umschläger. (Zement 8, 499, 511, 523, 536, 548, 1919; C. 1920, II, 280.)
- Nitzsche, H., Verhalten fetter und magerer Zementmörtel aus verschiedenen Bindemitteln in sulfathaltigem Grundwasser. (Zement 9, 37; C. 1920, II, 487.)
- Podszus, E., Erwiderung auf die Zuschrift von H. Arnold: Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. (Chem.-Ztg. 1920, 21.)
- Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. (Chem.-Ztg. 44, 21, 1920; C. 1920, II, 486.)
- Pukall, W., Ueber die Schwindungsvorgänge bei keramischen Massen. (Sprechsaal 52, 429, 443, 453, 1919; C. 1920, II, 277.)
- Ueber die Vorgänge beim Brennen keramischer Waren. (Sprechsaal 1919, 61, 69, 77.)
- Ragg, M., Bauxit als Körperfarbe. (Farben-Ztg. 25, 151, 1919; C. 1920, II, 86.)

- Ramsden, C. E., Studien über chromrote Glasuren. (Trans. Eng. Ceram. Soc. 12, II, 238, 1913; Sprechsaal 52, 475, 1919; C. 1920, II, 278.)
- Schäfer, H., Nachträgliche Bestimmung des Betonmischungsverhältnisses. (Prometheus 31, 12, 1919; C. 1920, II, 284.)
- Wagner, H., Bronze-, Atlas- und Reflexfarben. (Farben-Ztg. 25, 18, 1919; C. 1920, II, 14.)
- Williams, A. E., Die Entwicklung der rubinroten Farbe im Glase. (Sprechsaal 52, 140; C. 1919, IV, 42.)
- Würzner, K., Die physikalischen Grundlagen des Abbindens und Erhärtens. (Zement 8, 559, 571, 1919; C. 1920, II, 281.)

d) Photographie.

- Bolin, J., u. G. Linder, Das Verhalten der Fehlschen Lösung im Licht. (Mit 9 Figuren im Text.) (Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 6, 721, 1919.)
- Hannach, O., u. H. Böcker & Co., „Das elektrische Auge“. (D. R. P. 304261, Kl. 21 g vom 14. 10. 1916, ausgegeben 29. 9. 1919; C. 1919, IV, 900.)
- Kieser, K., Die Messung des Glanzes photographischer Papiere. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 357, 1919; C. 1920, II, 420.)
- Kropf, F., Lichtempfindlichkeit isomerer Silbersalze organischer Säuren. (Phot. Korresp. 1918, 55, 204.) — Entwicklungsbilder und Farbenempfindlichkeit verschiedener Silbersalze. (Phot. Korr. 56, 33; C. 1919, IV, 168.)
- Rabel, G., Farbenantagonismus oder die chemische und elektrische Polarität des Spektrums. (Zeitschr. wiss. Phot. 1919, 19, 69.)
- Scheffer, W., Ueber Sehen und Photographieren durch trübe Medien. (Naturw. 6, 768, 1918.)
- Weigert, F., Ueber einen neuen Effekt der Strahlung in lichtempfindlichen Schichten. (I. Mitteilung.) (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21, 479; C. 1919, III, 846.)

e) Färberei.

- Boeseken, J., G. W. Tergau u. A. C. Binnendyk, Ueber den Einfluß einiger Salze auf das Färben von Zellulose mit Benzopurpurin 4 B. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 613, 1919; C. 1919, IV, 382.)
- Diserens, L., Verwendung des Resorcins. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 23, 117; C. 1919, IV, 916.)
- Durst, G., Ueber das Verhalten von Baumwolle gegen essigsaure Tonerde. (Chem.-Ztg. 43, 374; C. 1919, IV, 412.)
- Hey, H., Notizen über Reinigen und Färben mit flüchtigen Lösungsmitteln. (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 12; C. 1919, IV, 13.)
- King, P. E., Der gegenwärtige Stand der Entwicklung der Färbetheorie mit besonderer Berücksichtigung kolloider und elektrischer Hypothesen und der dazu führenden Erscheinungen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 171, 190; C. 1919, IV, 966.)
- Micksch, K., Färbverfahren für Leder, Gewebe, Kunstleder und andere. (Kunststoffe 9, 309, 324, 1919; C. 1920, II, 351.)
- Woodmansey, A., Absorption und Festgehaltenwerden von Seife durch Wolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 169; C. 1919, IV, 975.)

f) Gerberei.

- Baldwin, M. E., Der Einfluß der Konzentration einer Chrombrühe auf die Adsorption durch Hautsubstanz

- (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 433; C. 1919, IV, 944.)
- Bennett, H. G., Die verschiedenen Verfahren der Zweibadchromgerbung. (Leather 1, 227, 259; Leder-techn. Rdsch. 11, 97, 1919; C. 1920, II, 351.) — Gerbwerte verschiedener Materialien. (Hide and Leather 58, 73; C. 1919, IV, 885.)
- Boeseken, J., u. W. M. Deerns, Der Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit von Galläpfelgerbstoff und Borsäure aufeinander in Beziehung zur Zusammensetzung der Gerbstoffe. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 627; C. 1919, III, 379.)
- Fahrlion, W., Zur Theorie der Lederbildung. IX. (Collegium 1919, 356; C. 1920, II, 350.)
- Meunier, L., Die gegenwertigen Theorien der verschiedenen Gerbverfahren. (Chimie et Industrie 1, 71, 272, 1918; C. 1919, IV, 303.)
- Moeller, W., Die Mineralgerbungen. (Collegium 1919, 101; C. 1919, IV, 333.) — Die Mineralgerbungen. II. (Collegium 1919, 347; C. 1920, II, 350.) — Die Aldehydgerbung. II, III. (Collegium 1918, 287, 309, 315, 343; C. 1919, II, 704.) — Die Aldehydgerbung. IV. (Collegium 1919, 270; C. 1920, II, 219.) — Das Gerbstoffproblem. (Collegium 1919, 11, 33; C. 1919, IV, 28.) — Die Kohlenwasserstoffgerbung. I. (Collegium 1919, 72; C. 1919, IV, 53.) — Die Sämsichgerbung. (Collegium 1919, 61; C. 1919, IV, 52.)
- Procter, H. R., Neuere Fortschritte in der Lederchemie. (Hide and Leather 57, Nr. 18, 87, Nr. 20, 25; C. 1919, IV, 944.)
- Wilson, J. A., Theorie und Praxis der Lederchemie. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 93; C. 1919, IV, 303.)

g) Kautschukchemie.

- Barrowcliff, M., Die Darstellung von „Standard“-Plantagenkautschuk; Eine neue Methode der Koagulation. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, I, 95, 1918; C. 1920, II, 135.)
- Boutaric, J., Zusammenfassung einer Studie über verschiedene Madagaskar-Kautschuksorten und ihre Mischung mit Guayule und Balata. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9893; C. 1919, IV, 781.) — Das Mastizieren von Kautschuk. Caoutchouc et Guttapercha 16, 9918; C. 1919, IV, 786.)
- Cranor, D. F., Der Einfluß von organischen Beschleunigern auf den Vulkanisationskoeffizient. (India Rubber Journ. 58, 1199, 1919; C. 1920, II, 406.) — Chemie des Kautschuks. Referate. (S B. 1. Sitzung der American Rubber Chemists [Rubber Division of the American Chemical Society], Philadelphia, 2. Juni 1919, The India Rubber World 1919, 20. Oktober; Gummi-Ztg. 34, 218, 1919.)
- Dubosc, A., Polymerisation und Oxydation von Rohkautschuken. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9563, 1918; C. 1920, II, 133.) — Entvulkanisation von Kautschuk durch die Vulkanisationsbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9568, 1918; C. 1920, II, 139.) — Untersuchungen über die Qualität von Plantagenkautschuk. VI. Koagulation mit Fluorwasserstoffsäure. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9593, 1918; C. 1920, II, 135.)

- Dubosc, A., Vergleich der Einwirkung organischer Vulkanisationsbeschleuniger auf die Vulkanisation des Kautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9635, 1918; C. 1920, II, 136.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks. Aufquellungsvermögen von vulkanisierten Kautschuken durch „Carbure F“ und Petroleumäther. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9781; C. 1919, IV, 413.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks. Messung des Aufquellungsvermögens. Anwendung zum Studium der Quellungsmitel. Anwendung zur Analyse des Kautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9813; C. 1919, IV, 415.)
- Studien über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks. Die Quellung von Autodecken und Schläuchen. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9815; C. 1919, IV, 413.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen. Petroläther. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9845; C. 1919, IV, 784.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen. Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. (Caoutchouc et Guttap. 16, 9847; C. 1919, IV, 785.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9850; C. 1919, IV, 785.)
- Studie über das Aufquellungsvermögen. Ligroin. (Caoutchouc et Guttap. 16, 9852; C. 1919, IV, 785.)
- Studie über die Vulkanisationsbeschleuniger. Schwefelwasserstoffbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9860; C. 1919, 783.)
- Studien über die Vulkanisationsbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9861; C. 1919, IV, 783.)
- Vulkanisationsbeschleuniger. Salpetersäurederivat des Hexamethylentetramins. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9853; C. 1919, IV, 782.)
- Vulkanisationsbeschleuniger. Nitrosoderivat des Hexamethylentetramins. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9856; C. 1919, IV, 782.)
- Vulkanisationsbeschleuniger. Darstellung von Hexaminkobaltsulfokarbonat. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9858; C. 1919, IV, 783.)
- Vulkanisationsbeschleuniger. Gebrauch der Kobaltamine. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9864; C. 1919, IV, 784.)
- Vulkanisationsbeschleuniger. Kobaltamine, Trinitrotriaminkobalt. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9864; C. 1919, IV, 784.)
- Die Vulkanisationsbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 10050, 1919; C. 1920, II, 243.)
- Devulkanisation von Kautschuk durch die Vulkanisationsbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9722, 1919; C. 1920, II, 140.)
- Die Konstitution und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zelluloids. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9803; C. 1919, IV, 425.)
- Entvulkanisation von vulkanisiertem Kautschuk mittelst Formaldehyd und Ammoniak. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9859; C. 1919, IV, 784.)
- Wirkung der Phenole auf regenerierten Kautschuk. (Caoutchouc et Guttap. 16, 9859; C. 1919, IV, 784.)
- Bestimmung des Aufquellungsvermögens verschiedener Flüssigkeiten. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9999, 1919; C. 1920, II, 133.)
- Die Theorien der Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 10054, 1919; C. 1920, II, 243.)
- Henry, Y., u. P. Ammann, Beitrag zum Studium von Funtumia elastica an Ort und Stelle. Der Milchsaft und seine Koagulation. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 10003, 1919; C. 1920, II, 134.)
- Hillen, G. H., Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha. Bericht 1916—1918. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 293, 301, 309, 1919; C. 1919, IV, 1055; C. 1920, II, 132.)
- Hübener, G., Versuche zur analytischen Bestimmung von synthetischem Kautschuk. (Gummi-Ztg. 33, 361, 1919; C. 1920, II, 143.)
- Kautschukpflanzen und Kautschukgewinnung. Ueber Latex-Koagulation. (Gummi-Ztg. 33, 600, 1919.)
- King, A. H., Die Entharzung von Kautschuk. (Chem. Metallurg. Eng. 19, 141, 1918; C. 1919, IV, 459.)
- Kratz, G. D., u. A. H. Flower, Wirkung gewisser Beschleuniger auf die Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk. (India Rubber Journ. 57, Nr. 19, 1; Nr. 20, 1; C. 1919, IV, 460.)
- Laboratoire de Delft, Die Viskosität von Kautschuklösungen. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9612, 9619, 1918; C. 1920, II, 141.)
- Morgan u. Wright, Direkte Messung des Vulkanisationsgrades eines Kautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9689, 1919; C. 1920, II, 142.)
- Ostwald, W., Zur Geschichte der sogenannten Elastifikatoren und ähnlicher Zusätze. (Gummi-Ztg. 34, 130, 1919; C. 1920, II, 137.)
- Peachey, S. J., Die Vulkanisation und die Katalysatoren. (Caoutchouc et Guttapercha 15, 9638, 1918; C. 1920, II, 136.)
- Schidrowitz, P., u. H. A. Goldsbrough, Die Belastungskurve des Kautschuks. (India Rubber Journ. 57, 269, 1919; C. 1920, II, 137.)
- Schmitz, W. C., Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks mittelst Brom. (Gummi-Ztg. 34, 167, 1919; C. 1920, I, 165.)
- Stevens, H. P., Der Kautschuk im Jahre 1917. (Caoutchouc et Guttap. 16, 9738, 1919; C. 1920, II, 132.)
- Die vergleichsweise Wirkung organischer und anorganischer Beschleuniger bei vulkanisiertem Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 156, 1918; C. 1919, IV, 967.)
- Einige Probleme der Plantagenkautschukindustrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 237, 1918; C. 1919, IV, 459.)
- Die vergleichende Wirkung von organischen Beschleunigern und Magnesia auf die Vulkanisation von Kautschuk. (India Rubber Journ. 58, 527; C. 1919, IV, 1055.)
- Synthetischer Kautschuk, Acht Jahre Arbeit am. Der Methylkautschuk im Kriege [K. Gottlob]. (Gummi-Ztg. 33, 508, 534, 551, 576, 599, 1919; C. 1920, II, 138, 139.)
- Synthetischer Kautschuk in der Praxis. (Gummi-Ztg. 33, 750, 1919.)
- Utz, Chemie und Technologie des Kautschuks und der Guttapercha im Jahre 1918. (Gummi-Ztg. 33, 644, 665, 687, 1919.)
- Vries, O. de., Einige Bemerkungen über das Altern von vulkanisiertem Kautschuk. I. Veränderungen bei erhöhter Temperatur. (India Rubber Journ. 57, 77, 1919; C. 1920, II, 137.)
- Wavelet, J., Der Milchsaft von Hevea. Beschreibung des Verfahrens der progressiven anaeroben Koagulation. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10141; C. 1920, II, 494.)
- Einige Bemerkungen zu den Arbeiten von Stevens, Kratz und Flowers über die Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger. (Caoutchouc et Guttapercha 17, 10143; C. 1920, II, 495.)

- Weber, L., Theorie der Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9787; C. 1919, IV, 415.)
 Whitby, St., Unterschiede bei Hevea brasiliensis. (India Rubber Journ. 58, 895, 1919; C. 1920, II, 242.)
 Wilhelm, G., Kautschukgewinnung, Regeneration des Kautschuks, Vulkanisation und Kautschukersatzherstellung. (Kunststoffe 9, 1, 143, 1919.)

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

- Andés, Das Trocknen von Lösungen, welche Harze, Gummi oder andere Klebsubstanzen enthalten. (Farben-Ztg. 23, 1113; C. 1919, II, 590.)
 Clark, A. W., u. L. Du Bois, „Geleewert“ von Gelatine und Leim. (Journ. Ind. and Eng. Chem. 10, 707; C. 1919, II, 599.)
 Donselt, W., Quantitative Trennung von Leim und ähnlichen Substanzen von den Eiweißstoffen in Pflanzenleimen. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 42, 44; C. 1919, II, 590.)
 Hembd, K., Absatzversuche mit Kartoffelstärke. (Zeitschr. f. Spiritusind. 42, 395, 1919; C. 1920, II, 194.)
 Herstellung von Algin. (Chem. Metallurg. Eng. 21, 261, 1919; C. 1920, II, 192.)
 Hildenbrandt, G., Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen. (D.R.P. 311557, Kl. 22i vom 13. 12. 1916; C. 1919, II, 673.)
 Matzdorff, O. H., Konservieren von Klebstoff aus Stärke und Dextrin. (Zeitschr. f. Spiritusind. 42, 380, 1919; C. 1920, II, 192.)
 Richter, J. F., Die Prüfung der Leime für die Holzverarbeitung, vor allem in der Flugzeugindustrie. (Der Holzmarkt 36, Nr. 179, 2. Beil., Nr. 180, 3. Beil.; C. 1919, IV, 831, 1055.)
 Voigt, A., Ueber Gewinnung von Knochen- und Lederleim. (Farben-Ztg. 24, 1049; C. 1919, IV, 87.)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

- Angeli, A., Ueber einige Umwandlungen der Nitrozellulose. (Gazz. chim. ital. 49, I, 159; C. 1919, III, 753.)
 Binz, A., Neue Forschungen über die Wolle. (Chem. techn. Wochenschr. 1919, 97; C. 1919, IV, 92.)
 Case, H. N., Ein Zerreißfestigkeitsprüfer für Papier. (Journ. Ind. and Eng. Chem. 11, 49; C. 1919, IV, 841.)
 Chardonnet, de, Ueber die Querschnitte künstlicher Seiden. (Compt. rend. 167, 489, 1918; C. 1919, II, 689.)
 — Die Querschnitte der Kunstseiden. (Rev. gén. de l'Ind. text. [4], 4, 9; C. 1919, IV, 976.)
 Chaudhuri, T. C., Moderne Chemie und chemische Industrie von Stärke und Zellulose. (Calcutta 1918, 8, 150 Seiten; C. 1919, III, 1028.)
 Cross, C. F., u. E. J. Bevan, Zellulose. (London 1919, 8, 348 Seiten mit 14 Platten; C. 1919, III, 1028.)
 Djeinem, Das Kasein und seine Verwendung in der Fabrikation von Zelluloidersatz. (Caoutchouc et Guttapercha 16, 9802; C. 1919, IV, 426.)
 Ebbinghaus, P., Wärme in ihrem Einfluß auf die Entwässerung des Papierstoffes. (Wochenbl. f. Papierfabr. 50, 2535, 1919; C. 1920, II, 98.)
 — Leimung und Wärme. (Wochenbl. f. Papierfabr. 50, 862; C. 1919, IV, 50.)
 Fort, M., Ueber eine mechanische Pulverisierung der Baumwollfaser. (Journ. Soc. Dyers and Colour 34, 9, 1918.)

- Hägglund, E., Ueber eine Bestimmungsweise der Kupferzahl, nebst einigen Bemerkungen über die Beurteilung der Qualität von Zellstoffen. (Papierfabr. 17, 301; C. 1919, IV, 296.)
 — O., Füllstoffe im Papier. (Wochenbl. f. Papierfabr. 50, 981; C. 1919, IV, 50.)
 Haller, R., Vergleichende Untersuchungen an vegetabilischen Gespinnstfasern. (Färber-Ztg. 30, 29; C. 1919, II, 613.)
 — Verhalten von Baumwolle verschiedener Reinigungsgrade zu Lösungen von Metallsalzen. (Chem.-Ztg. 43, 195; C. 1919, IV, 91.)
 Heermann, P., Verhalten von Baumwolle verschiedener Reinigungsgrade zu Lösungen von Metallsalzen. (Chem.-Ztg. 43, 195; C. 1919, IV, 91.)
 Hesse, R., Holzschleifen. Betrachtungen über rationelle Schleifereibetriebe. (Wochenbl. f. Papierfabr. 50, 368; C. 1919, IV, 51.)
 Hönig, F., Beiträge zur Kenntnis der hygroskopischen Eigenschaften der Textilfasern unter Berücksichtigung der Entwicklung der Trockenapparate, -verfahren und -anstalten. (Heft 3—5 der Forschungsarbeiten des Dtsch. Forschungsinstituts f. Textilindustrie Dresden 1918; C. 1919, IV, 20.)
 Kempf, H., Ueber die alkalische Aufschließung des Besenginsters zur Gewinnung spinnfähiger Faserbündel. (Mitteilung. a. d. Dtsch. Forschungsinst. f. Textilstoffe 1918, 253; C. 1919, IV, 1062.)
 Kraus, P., Weitere Versuche über die Zerreißfestigkeit von Fasern und Fäden, insbesondere aus Kunstseide und Stapelfaser. (Neue Faserstoffe 1, 266, 1919; C. 1920, II, 208.)
 — u. P. Waentig, Ueber die Ursache der sogenannten Allwörrdschen Reaktion. (Text.-Forschg. 1, 94, 1919; C. 1920, II, 209.)
 Laaser, G., Einiges über die Stapelfaser. (Neue Faserstoffe 1, 265, 1919; C. 1920, II, 209.)
 Lewis, S. J., Die Fluoreszenz der Zellulose und ihre Abkömmlinge. (Journ. Soc. Dyers Colourists 34, 167, 1918; C. 1919, I, 610.)
 Müller, M., Zellulosegewinnung unter Rohmaterialiennot. (Wchbl. f. Papierfabr. 51, 31; C. 1920, II, 383.)
 — Sulfitkohlenverfahren Strehlenert. (Papierfabr. 17, 917; C. 1919, IV, 840.)
 Ovist, W., Ueber Zellstofftitrieren. (Papierfabr. 17, 818; C. 1919, IV, 841.)
 Rauch, H. C., Die Sulfitablauge und ihre Verwertung. (Chem.-techn. Wochschr. 1918, 201; C. 1919, II, 657.)
 Reitstötter, J., Neuere Verfahren zur Darstellung und Lösung von Azetylzellulose und daraus hergestellten plastischen Massen und Lacken. (Kunststoffe 9, Nr. 14, 1, 1919.)
 Riesenfeld, F., Seidenentbastung und Seifenersparnis. (Färber-Ztg. 30, 142; C. 1919, IV, 295.)
 Schwalbe, C. G., u. E. Becker, Zur Kenntnis der Zellstoffschleime. I. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 265; C. 1919, IV, 840.)
 — Ein Analysenschema für die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohfaserstoffe und daraus abgeschiedener Zellstoffe. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 125, 1919.)
 Stapelfaser, Ueber Färben und Appretieren der. (Zeitschr. f. Textilind. 22, 15, 25; C. 1919, II, 670.)
 Wegelin, A., Papierfärberei-Technik. Schwarzfärben. (Wochenbl. f. Papierfabr. 50, 2824, 1919; C. 1920, II, 151.)
 Will, W., Zur Frage der Beurteilung von Nitrierzellstoff auf Brauchbarkeit für die Pulverfabrikation mit Hilfe einer Viskositätsbestimmung. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 133, 1919.)

Worden, E. C., Zelluloseazetat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, I, 370, 1919; C. 1920, II, 303.)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel usw.

- Blunk, G., Wasserparfüms. II. (Dtsch. Parfümerie-Ztg. 4, 164, 1918; C. 1919, IV, 88.)
- Coster van Voorhout, A. W., Die Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd (Bakelit). (Chem. Weekblad 17, 2, 1920; C. 1920, II, 340.)
- Fritz, F., Ueber das Festmachen von Ölen mittelst Oxyden, Hydroxyden usw. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 26, 185, 1919; C. 1920, II, 252.)
- Ueber das Verdicken von Ölen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 26, 199, 1919; C. 1920, II, 300.)
- Fuchs, K., Die Praxis der Kristallisationsvorgänge bei der Paraffinfabrikation. (Petroleum 14, 1281; C. 1919, IV, 938.)
- Goldschmidt, F., Ueber das Waschvermögen des K. A.-Seifenpulvers. (Seifenfabrikant 38, 545, 1918; C. 1919, IV, 326.)
- Gönnernmann, M., Der Eisengehalt der Öle, Fette, Wacharten; Harze, Gummiharze, Gummiarten; sowie einige Analysen über den Gehalt an Kieselsäure und Tonerde. (Biochem. Zeitschr. 95, 286, 1919.)
- Kraus, A., Ueber verseifte Schmiermittel [konsistente Maschinenfette]. (Seife 3, 602, 640, 666; C. 1919, IV, 300.)
- Kron, R., Mischbrennstoffe aus Kohlenstaub und Brennölen. (Autotechnik 8, Heft 10, 19; C. 1919, IV, 846.)
- Lach, B., Ueber die Reinigung von Fettstoffen und Ölen. (Oel- und Fettindustrie 1, 363, 389, 414, 1919; C. 1920, II, 251.)
- Lantos, E., Das Gefrieren von Mineralölen. (Chem.-Ztg. 43, 853, 1919; C. 1920, II, 311.)
- Margosches, B. M., Zur Kenntnis des Wollfettes. Ueber die schwankende Höhe der Jodzahl des Wollfettes. [Mitbearbeitung von E. Vogel u. J. Kuratow-Kuratowsky.] (Oel- und Fettind. 1, 470, 1919; C. 1920, II, 252.)
- Nicolardot, P., u. G. Baume, Beitrag zur Kenntnis der Viskosität der Schmieröle. (Chimie et Industrie 1, 265, 1918; C. 1919, IV, 302.)
- Nord, F. F., Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 305, 1919; C. 1920, II, 251.)
- Schmidt, A., Deutsches Schieferöl als Fettersatz für die Seifenfabrikation. (Seife 4, 94; C. 1919, IV, 844.)
- Ubbelohde, L., u. S. Eisenstein, Herstellung von Fettsäuren für Seifen aus hochmolekularen Teilen des Erdöls. (Mitteilung. a. d. Deutsch. Forschungsinstit. f. Textilstoffe in Karlsruhe i. Bad. 1918, 4; C. 1920, II, 22.)
- u. W. Roederer, Das Entleimungsverfahren zum Weichmachen von Papiergeweben. (Mitteilung a. d. Deutsch. Forschungsinstit. f. Textilstoffe 1918, 69; C. 1919, IV, 1063.)
- Waterman, H. J., Ueber die Entstehung eines Niederschlags beim Gebrauch von Schmieröl. (Chem. Weekblad 15, 1610, 1918; C. 1919, II, 697.)
- Wolff, H., Ueber Verdickung von Standöl mit Farben und deren Verhütung. (Farben-Ztg. 24, 1075; 1919.)
- Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken. (Farben-Ztg. 24, 1119, 1919.)
- Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit. (Farben-Ztg. 25, 668; C. 1920, II, 404.)

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

- Duntze, E., Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von deutschem Whisky. (Korresp. d. Abt. f. Trinkbranntwein u. Likörfabr. a. Inst. f. Gärungsgewerbe, Berlin 10, 2. Sep. v. Vf.; Deutsch. Essigind. 23, 67; C. 1919, II, 679.)
- Emslander, F., Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung. IV. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen 42, 127, 135; C. 1919, IV, 322.)
- Heintz, L., Ueber den Einfluß verschiedener Mineralsalze auf die Bruchbildung beim Hopfenkochen. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen 42, 152, 160, 167; C. 1919, IV, 873.)
- Reichard, A., Weitere Ergebnisse der Stufentitration. (Zeitschr. f. ges. Brauwesen 42, 223; C. 1919, IV, 920.)
- Reinhold, Ph., Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit der Biere. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1919, 1347; C. 1920, II, 378.)
- Rothenbach, F., Wie werden die Verluste bei der Essiggärung vermindert? (Deutsche Essigind. 24, 9; C. 1920, II, 379.)
- Slator, A., Hefewachstum und alkoholische Gärung bei lebender Hefe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, R. 391, 1919; C. 1920, II, 296.)
- Vautier, E., Bemerkungen zu einigen Vorgängen bei der Analyse der Hefe. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 10, 98; C. 1919, IV, 833.)
- Sauerteig und Hefe. (Brennerztg. 36, 8441, 1919; C. 1920, II, 201.)
- Willstätter, R., Verfahren zur Darstellung von Lipasepräparaten. (D. R. P. 316 504, Kl. 120 v. 5. 9. 1918; C. 1920, II, 189.)
- Windisch, W., u. V. Beermann, Ueber Schaumbildung und Schaumhaltung, Trübungen und Farbstoffe der Würze. (Wochenschr. f. Brauerei 36, 319, 1919; C. 1920, II, 89.)
- u. W. Dietrich, Die Beeinflussung der Gärung und des Hefelebens durch oberflächenaktive Stoffe. (Wochenschr. f. Brauerei 36, 318, 1919; C. 1920, I, 91.)
- u. O. Goldacker, Ueber die Umsetzungen der Brauwassersalze mit den Salzen des Malzes, bzw. der Würze, insbesondere über das Schicksal des Gipses des Brauwassers beim Brauen. (Wochenschr. f. Brauerei 36, 1, 12, 19, 23, 30, 37, 46, 52, 62, 66; C. 1920, II, 680.)
- Zerner, E., Ueber den Chemismus der alkoholischen Gärung. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 53, 325, 1920; C. 1920, I, 388.)

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

- Aschenheim, E., u. G. Stern, Ueber den Einfluß verschiedener Kohlenhydrate auf die Gerinnungsvorgänge der Milch. (Berl. klin. Wochenschr. 57, 156; C. 1920, II, 501.)
- Auerbach, F., u. G. Rieß, Ueber die Bestimmung kleiner Mengen salpetrigsaurer Salze, besonders in Pökelfleisch. (Arb. Reichs-Gesundh.-Amt 51, 532, 1919; C. 1920, II, 44.)
- Brauer, K., Ueber die Triebkraft der Backpulver. (Chem.-Ztg. 44, 173.)
- Browne, C. A., Die Zusammensetzung und der kolorimetrische Wert der Syrupe und Melassen aus Zuckerrohr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1432, 1919; C. 1920, II, 246.)
- Burri, R., Auszug aus dem Tätigkeitsbericht der Schweizerisch. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Bern-Liebefeld, umfassend die

- Jahre 1912 1918. I. (Wissensch. Beitr. z. Kenntnis d. Grundlagen d. molkeretechn. Milchverwert. Milchwirtschaftl. Zentralbl. 48, 261, 1919; C. 1920, II, 250.)
- Cohn, E. J., P. H. Cathcart u. L. J. Henderson, Die Messung des Säuregrades von Brot. (Journ. Biol. Chem. 36, 581, 1918; C. 1919, II, 685.)
- Dutilloy, R., Der Fortschritt der Hydrosulfitierung in der Zuckerfabrikation. (Bull. Assoc. Chimist. de Sucre et Dist. 37, 68, 1919; C. 1920, II, 245.)
- Fellenberg, Th. von, Untersuchungen über die Backfähigkeit der Mehle. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 10, 229, 1919; C. 1920, II, 412.)
- Ferraro, A., Beobachtungen bei einigen Mehlproben. Einfluß des Klebers. (Boll. Chim. Farm. 57, 341, 1918; C. 1919, II, 682.)
- Fingerling, G., u. K. Schmidt, Die Strohaufschließung nach dem Beckmann'schen Verfahren. I. Einfluß der Aufschließungszeit auf den Umfang der Verdauung. (Landw. Vers.-Stat. 94, 115, 1919; C. 1920, I, 351.)
- Gabathuler, A., Der Abbau der Eiweißkörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genußformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin, unter Berücksichtigung von Elektrolyt- und Nichtelektrolytzusätzen. (Fermentforschung 3, 81; C. 1920, I, 343.)
- Gerum, J., Ueber den Ausmahlungsgrad der Mehle. (Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 37, 145, 1919.)
- Herrmann, F., Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrot. (Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 37, 159, 1919.)
- Hoeßlin, R. v., Verfahren zum Verhindern oder Beseitigen der Schaumbildung, insbesondere bei der Luftheffabrikation. (D. R. P. 317 918, Kl. 6a vom 14. 11. 1916, ausg. 3. 1. 1920; C. 1920, II, 499.)
- Kalning, H., Die Ermittlung des Säuregrades in Mehl und Brot. (Zeitschr. f. ges. Getreidewes. 11, 105, 1919; C. 1920, II, 342.)
- u. A. Schleimer, Vergleichende Zucker- und Dextrinbestimmungen im Mehl, Teig und Gebäck. (Zeitschr. f. ges. Getreidewesen 11, 112, 1919; C. 1920, II, 342.)
- Kalshoven jr., H., Korn in Melassen. (Archiv f. d. Zuckerind. in Nied.-Indien 1919, 1560, 1663; C. 1919, IV, 1106.)
- Krücke, A., Die Herstellung medizinischer Verbandwatte aus Hopfenreben. (Aerztl. Rundschau 1919, Nr. 49; C. 1920, II, 223.)
- Langkammerer, H., Beiträge zur Einführung der Ackermann'schen Refraktionszahl in den Rahmen der älteren Milchuntersuchungsmethoden. (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 48, 249, 1919; C. 1920, II, 250.)
- Ledent, R., Beitrag zum Studium des Milchserums. (Ann. des Falsifications 12, 197; C. 1919, IV, 1061.)
- Leo, H., u. E. Rimbach, Ueber die Wasserlöslichkeit des Kamphers. (Biochem. Zeitschr. 95, 306, 1919.)
- Lépine, R., Ueber die Herstellung von Brot ohne Mahlung. (Compt. rend. 81, 679, 1918; C. 1919, II, 682.)
- Liesegang, R. Ed., Die Herstellung einiger kautschukfreier Heftpflaster. (Pharm. Zentralh. 60, 385, 1919.)
- Le Clerc, J. A., H. L. Weßling, L. H. Bailey u. W. O. Gordon, Die Zusammensetzung und Backfähigkeit der verschieden feingemahlten Anteile eines Mehles. [Auszug.] (Operative Miller 24, Nr. 8, 1919; Journ. Franklin-Inst. 188, 565, 1919; C. 1920, II, 143.)
- Marchadier u. Goujon, Die Bestimmung von Kleber. (Ann. Chim. analyt. appl. [II] 1, 243; C. 1919, IV, 836.)
- Palmer, L. S., u. R. G. Scott, Der physikalisch-chemische Zustand der Eiweißkörper in der Kuhmilch. (Journ. Biol. Chem. 37, 271, 1919; C. 1919, III, 109.)
- Slyke, L. L. van, u. A. W. Bosworth, Der Zustand der Eiweißkörper in der Kuhmilch. (Journ. Biol. Chem. 37, 285, 1919; C. 1919, III, 109.)
- Spitzer, G., R. H. Carr u. W. F. Epple, Weiches Getreide, seine chemische Zusammensetzung und die Verteilung des Stickstoffs. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1212, 1919; C. 1919, III, 887.)
- Staněk, V., Studie über die Beseitigung der Kalksalze aus saturierten Säften. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 44, 45, 53, 1919; C. 1920, II, 245.)
- Unna, E., Salbengrundlagen. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 29, 309; C. 1919, IV, 58.)
- Urban, K., Ueber ammoniakalisches Schäumen der Nachproduktefüllmassen. (Zeitschr. d. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 44, 21, 1919; C. 1920, II, 497.)
- Vandeveld, A. J. J., Die Sterilisierung des Mehles im Hinblick auf die Brotgärung. II. Mitteilung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919, 383; C. 1920, II, 380.)
- Vries, J. J. O. de, Einige Notizen über die Reifung des Käse. (Jahresber. d. Vereinig. z. Betriebe ein. Mustermilchwirtschaft in Hoorn für 1918, 28, 1919; C. 1919, IV, 1115.)
- Wagner, H., u. G. Schöler, Bestimmung von Leim neben koagulierbaren Eiweißstoffen in Futtermitteln usw. (Landw. Vers.-Stat. 92, 171, 1918; C. 1919; II, 604.)
- n) Abwässer.
- Garrett, J. F., u. E. Bartow, Die Verwendung von Permutit beim Enthärten von Trinkwasser. (Midl. Drugg. and. Pharm. Rev. 51, 363, 1917; C. 1919, II, 657.)
- Schulz, F., Die Abfallaugen und Abfallwässer der Erdölverarbeitung. (Petroleum 14, 654, 711; C. 1919, IV, 97.)
- Untersuchungen über die Abwässer der Zuckerfabriken. Untersuchungen über das Absetzen der erdigen Verunreinigungen im Wasser. (Mitteil. des Industrie-Förderungs-Instituts der Handels- und Gewerbekammer Prag 1916, 61; Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen 43, 198; C. 1919, II, 657.)
- o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbinding, Zerkleinern, Rauchfrage.
- Benoist, L., Neue poröse Scheidewände für unsymmetrische Filtration. (Compt. rend. 168, 1320, 1919.)
- Block, B., Die Schlammausscheidung aus den Zuckersäften durch Schleudern. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1918, 383; C. 1919, II, 592.)
- Chance, Th. M., Eine neue Methode zur Trennung von Materialien von verschiedenem spezifischen Gewicht. (Bull. Americ. Inst. Min. Eng. 1918, 265; C. 1919, IV, 1046.)
- Durrer, R., Elektrische Ausscheidung von festen und flüssigen Teilchen aus Gasen. (Stahl u. Eisen 39, 1377, 1423, 1511, 1546, 1919; C. 1920, II, 268.)
- Eschholz, O. H., Elektrostatische Fällung. (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1918, 1293; C. 1919, II, 551.)
- Elektrostatische Fällung. (Bull. Americ. Inst. Min. Eng. 1918, 1654; C. 1919, II, 552.)

- Grimm, R., Staubmessung in Rauchgasen. (Zement 8, 359, 371; C. 1919, IV, 987.)
 — Filterapparate. (Farbe u. Lack 1919, 107; C. 1919, IV, 959.)
 Harder, F., Das Berkefeldfilter. (Wochenschr. f. Brauerei 36, 65; C. 1919, II, 680.)
 Ormandy, W. R., Die Reinigung von Ton durch Osmose. (Eng. 108, 43; C. 1919, IV, 823.)
 Roeder, H., Zur Praxis des Spindeln schäumender Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. ges. Brauwes. 42, 171; C. 1919, IV, 858.)
 Shorter, S. H., Einige Probleme des Reinigens. (Journ. Soc. Dyers Colourists 35, 55; C. 1919, IV, 119.)
 — Schlämmen mit Luft. (Tonind.-Ztg. 43, 349; C. 1919, IV, 41.)
- Smith, W. G., u. A. A. Heimrod, Anwendung des Cottrellprozesses für die Nutzbarmachung d. Rauches bei der Silberaffination. (Chem. Metallurg. Eng. 21, 360, 1919; C. 1920, II, 182.)
 Staněk, V., Ueber Gips in den Säften und im Satturationsschlamm. (Zeitschr. f. Zuckerind. d. tschechoslov. Rep. 44, 69, 1919; C. 1920, II, 376.)
 — Versuche über die Regenerierung des angewandten Karboraffins. (Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen 43, 331; C. 1919, IV, 153.)
 Stich, E., Etwas über Schaumdämpfung. (Chem. Apparatur 6, 169, 1919; C. 1920, II, 296.)
 Thum, E. E., Bemerkungen über elektrische Fällungsapparate. (Chem. Metallurg. Eng. 20, 56; C. 1919, IV, 68.)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. XXV und XXVI (1919—1920).

O. = Original-Abhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung,

* = nur Titelangabe in den betreffenden Literatur-Uebersichten, mit Angabe der Stelle, wo erschienen.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (25 oder 26) an, die zweite die Seitenzahl.

- *Aarnio, B., Ueber die Ausfällung des Eisenoxys und der Tonerde in finnländischen Sand- und Grusböden. 25, 167
 *Abbott, R. B., Das Bewegungsgesetz für einen Tropfen, der sich mit veränderlicher Geschwindigkeit in Luft bewegt. 26, 226
 *Abderhalden, E., u. A. Fodor, Forschungen über Fermentwirkung. II.—V. 25, 168
 *— u. H. Schumann, Beitrag zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung. 25, 251
 Abelin, J., Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. I. R. 26, 44
 Abelman, A., u. R. E. Liesegang, Ueber die Tiefenwirkung des Trypafflavin. 25, *169, R. 216
 *Abelous, J. E., u. J. Aloy, Inversion des Rohrzuckers durch mechanische Ionisation des Wassers. 26, 181
 *Abonneng, L., Ueber die Gesetze des tropfenweisen Ausflusses der Flüssigkeiten aus zylindrischen Röhren. 26, 225
 *Absalom, H. W. L., Studien über die Ultraviolett-durchlässigkeit gewisser gefärbter Medien. 25, 161
 *Adams, H. H., Ueber die Behandlung der Flotationskonzentrate auf der Anlage der Leasing Co. zu Utah. 25, 247
 *Adler, L., Ueber Lichtwirkungen auf überlebende glattnuskelige Organe. 26, 236
 — O., u. L. Pollak, Anwendung und Wirkung des Chlorkalziums beim Menschen. R. 25, 216
 *Ahlgren, F., Zur Theorie der atmosphärischen Polarisation. 26, 230
 *Aita, A., Die sachgemäße Gewinnung der Superphosphate. 25, 167
 Albert, B., Beitrag zur Methodik der Harnstickstoff-Bestimmung im Blute. R. 25, 214
 — O., Der Fotodruck. R. 26, 190
 — Glykol als Glycerinersatz beim Lichtdruck. R. 26, 46
 *— R., u. M. Krause, Untersuchungen deutscher Seetange. 25, 250
 *— u. A. Mary, Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch kolloide Kieselsäure. 26, 181
 Alexander, A., Die Behandlung der septischen Erkrankungen mit Silberpräparaten. 25, *169, R. 216
 *— J., Metalle und Legierungen vom kolloidchemischen Standpunkt. 26, 184, 228
 *— Bemerkungen über kolloide Metalle. 26, 228
 *— Kolloidchemie; Einführung mit einigen praktischen Anwendungen. 26, 228
 *Algin, Herstellung von. 26, 238
 *Allen, A. W., Fällung von Aurocyanidlösungen mittelst Holzkohle. 25, 247
 *— Metallurgie von Gold und Silber. Der Flotationsprozeß. 26, 234
 — G. L., Flotation von oxydischen Bleierzen. R. 26, 187, *234
 *Ambrohn, H., Ueber die akzidentelle Doppelbrechung im Zelloidin und in der Zellulose. 26, 228
 Andés, L. E., Zur Abhandlung: Der eigentümliche Fall des Ueberganges eines Oelanstriches in lösliche Form. R. 26, 95
 — Lacke für Papiermachéwaren. R. 25, 142
 — Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in der Lackfabrikation. R. 25, 177
 — Teer als Anstrichmittel für Eisen zum Schutz gegen Atmosphären. R. 26, 95
 *— Das Trocknen von Lösungen, welche Harze, Gummi oder andere Klebstoffe enthalten. 26, 238
 *Angeli, A., Ueber einige Umwandlungen der Nitrozellulose. 26, 238
 *Angerer, K. v., Ueber die Oberfläche der Mikroorganismen. 26, 231
 *Angewandte Kolloidchemie. 26, 181
 *Anklam, G., Filtersand. 26, 187
 Anonym, Asbest und Talkum zu Appreturzwecken. R. 25, 142
 — Fliegenleim. R. 26, 95
 — Kautschuk aus Wolfsmilch. R. 25, 255
 — Pyelon. R. 26, 45
 — Ueber die Veränderlichkeit der trockenen und teigförmigen Körperfarben. R. 26, 188
 — Ueber Vorbereitung von Lederabfällen für die Leimbereitung. R. 26, 142

- Anonym, Wasserdichte Imprägnierungen für Zeltstoffe, Brotbeutelstoffe usw. R. 26, 95
- *Antonoff, G. N., Oberflächenspannung und komplexe Moleküle. 26, 181, 226
- Apparatewesen, Entwicklung des, auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie während des Weltkrieges. 26, 182
- *Applebey, M. P., u. K. W. Lane, Doppelkarbonate des Natriums und Kaliums mit den Schwermetallen. 26, 226
- Appleyard, A., Die Kohle als Reizmittel für das Pflanzenwachstum. R. 26, 44
- *Applqvist, G. S. A., Verfahren zur Aufbereitung von Erzen nach Schwimmethode. 25, 247
- Arnold, H., Die Herstellung hochfeuerfester Geräte aus nichttonhaltigen Massen, besonders Zirkonoxyd. R. 25, 141
- Das Metallspritzverfahren. R. 26, 187
- *— Ueber die Struktur von Metallüberzügen, die nach dem Metallspritzverfahren hergestellt sind. 26, 234
- *— Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. 26, 235
- *Arrhenius, Sv., Die Viskosität reiner Flüssigkeiten. Ueber die Löslichkeit von Naphthalin in wässrigen Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren. Einige Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. 26, 226
- *— Die theoretische Deutung von Viskositätsmessungen kolloider Lösungen. 26, 228
- *Arrie, L. F. de, Wirkung kolloider Metalle auf das Diphtherietoxin. 26, 233
- *Artl, E., Die Herstellung von Eisenpräparaten. 26, 186
- *Aschan, O., Neue hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus Isopren. Methoden zur technischen Darstellung künstlichen Kautschuks. 25, 249
- *— Untersuchungen über Papierleimung. 25, 250
- *— u. K. E. Ekholm, Pinabietinsäure usw. 25, 250
- *Aschenheim, E., u. G. Stern, Ueber den Einfluß verschiedener Kohlenhydrate auf die Gerinnungsvorgänge der Milch. 26, 239
- Askenas, P., Konzentrationen von Lösungen und Emulsionen. R. 25, 214
- Attina, S., Elektrarpolinjektion bei Erysipel. R. 25, 173
- *Auer, A., Weiteres über qualitativ unzureichende Ernährung. 25, 251
- Auerbach, F., Das Wesen der Materie. 25, B. 47, *163
- *— u. G. Rieß, Ueber die Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Salze, besonders in Pökelfleisch. 26, 239
- *Aufbereitung von Betonkies. 26, 235
- Baar, Ueber Lumineszenz unter besonderer Berücksichtigung der Radiolumineszenz. 25, R. 141, *247
- *Back, M., R. Cogan u. E. Towers, Funktionelles Oedem im Froschmuskel. 26, 183
- *Badar, M., Contribution à l'étude du phénomène de la Teinture. 25, 249
- *Bär, R., Ueber die atomistische Struktur der Elektrizität. 25, 161
- *— Ueber eine Methode zur Bestimmung der Dichte von mikroskopischen und makroskopischen Partikeln, ein Beitrag zur Frage nach der Existenz des Elektrons. 26, 225
- *— Bemerkungen zur Arbeit von Irene Parankiewicz: „Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel- usw. kugeln. 25, 161; 26, 225
- *Bail, O., Ueber das Verhalten grampositiver und -negativer Bakterien zu oligodynamischen Wirkungen. 26, 183
- *Bain Mc, Kolloide Elektrolyte: Seifenlösungen als ein Typus. 26, 182
- *— u. Th. R. Bolam, Die Hydrolyse von Seifenlösungen. 26, 181
- *Baker, J. C., u. L. van Slyke, Ein Verfahren zur Ausführung elektrometrischer Titrations in eiweißhaltigen Lösungen. 25, 166
- *Bakker, G., Die Struktur der Kapillarschicht. 26, 226
- *Baldwin, M. E., Der Einfluß von neutralen Chloriden auf Chromchloridlösungen. 26, 181
- *— Der Einfluß der Konzentration einer Chrombrühe auf die Adsorption durch Hautsubstanz. 26, 236
- *Balland, Anwendung von Kalkwasser bei der Herstellung von Kriegsbrot. 25, 251
- *— Ueber Ersatzmittel für Getreide im Kommißbrot. Brotbereitung aus Getreide ohne Mahlen. 25, 251
- *Bancroft, W. D., Brown'sche Bewegungen. 25, 163
- *— Einige Eigenschaften des Nebels. 25, 163
- *— Adsorption in Vakuumröhren. Die Farbe des Wassers. 26, 226
- *— Die Farben der Kolloide. 26, 182
- *— Die Farben der Kolloide. VII. Blaue Federn. VIII. Metallische Farben. 26, 228
- Bandl, E., Ueber einen möglichen Zusammenhang gewisser Witterungsvorgänge mit der radioaktiven Emanation des Erdbodens. R. 25, 173
- Bang, J., Ueber Lipämie. I. R. 26, 44
- *Banneitz, F., Messung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern usw. 26, 180
- Bardadzi, F., u. Z. Barabas, Klinische Beobachtungen bei typhösen Erkrankungen. R. 25, 173
- Barff, Eisenoxydul-Ueberzug als Rostschutz. R. 26, 187
- *Barrowcliff, M., Theorie der Koagulation des Hevealatex. 26, 185
- *— Die Darstellung von „Standard“-Plantagenkautschuk; Eine neue Methode der Koagulation. 26, 236
- *Barthélémy, Das endgültige Ueberleben weißgebluteter Hunde, durch ein anderes Mittel als Bluttransfusion gewonnen. 26, 233
- Baskerville, Ch., Reinigung von vegetabilischen Ölen. R. 26, 95
- *Baudisch, O., Zur Kenntnis komplexer Eisensalze. I. 25, 161
- Bauer, E., Ueber Agglutination. R. 26, 44
- Notiz zur Theorie des Muskelmotors. R. 26, 44
- *— H., Bemerkung zu Ph. Frank's Abhandlung: „Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion. 26, 181
- J., Volumänderungen menschlicher Erythrozyten in hypertonen Kochsalzlösungen. 26, *183, R. 220
- *— u. B. Aschner, Ueber die Durchlässigkeit der Gefäße. 26, 231
- *— O., H. Bauer u. H. Piesch, Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten. III. Ueber die Beziehungen des Diffusionsweges zum Diffusionskoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Konzentration des Indikators. 26, 229
- Baumann, E., Zur Wundbehandlung mit Pyoktenin und hochwertiger Pyokteningaze. R. 25, 216
- A., u. H. Lüers, Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren. O. 26, 202
- *Baumgarten, A., u. A. Luger, Zur Theorie des sogenannten oligodynamischen Phänomens. 25, 168

- *Baur, E., Kann die Elektrizitätserzeugung durch organische Substanzen und lebende Gewebe auf Grund bekannter thermodynamischer Gesetze erklärt werden? 25, 168
- * — Photolyse und Elektrolyse. 25, 161
- *Bechhold, H., Adsorptivdesinfektion durch Metallkombinationen und disperse galvanische Ketten. 25, 169
- Die Kolloide in Biologie und Medizin. B. 25, 45
- * — Was ist Kolloidforschung? 25, 163
- Die Löslichkeit schwerlöslicher Silberverbindungen, demonstriert an ihrer keimschädigenden Wirkung. O. 25, 158
- * — Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxon. 25, 169; 26, 233
- Beck, K. F., Behandlung des Erysipels durch Einführung von Jodionen in die Haut. R. 26, 222
- K., Ueber den Einfluß der roten Blutkörperchen auf die innere Reibung des Blutes. O. 25, 109
- G., u. J. Lifschitz, Zur Optik disperser Systeme. O. 26, 10, 58
- *Beckmann, E., u. E. Dehn, Einwirkung von Furfurol auf Phenole. 25, 250
- Behr, F. M., Ueber Dolomitisierung und Verquarzung in Kalken des Mitteldevons und Karbons am Nordrande des Rheinischen Schiefergebirges. R. 25, 173
- Zur Kenntnis der balneologischen Verhältnisse Kurlands. R. 25, 173
- Belajew, N. J., u. Goudtsow, Ueber die Elastizitätsgrenze des Stahls. R. 26, 46
- Belák, A., Ueber die Wirkung von Säuren auf den Zustand der Bluterumeiweißkörper. 25, *168; R. 26, 86
- * — Eine neue Methode zur Bestimmung der Gerinnungszeit des Blutes. 26, 231
- Die Wirkungsweise der Verbandstoffe in physiologisch-chemischer Hinsicht. 26, R. 45, *233
- Die Wirkungsweise der Streupulver in physiologisch-chemischer Hinsicht. 26, R. 45, *233
- *Belanische Verfahren, das, zur Beschleunigung des Kristallisationsprozesses in paraffinhaltigen Öelen. 26, 186
- Belchic, G., u. R. O. Neal, Die Oberflächenspannung der Öl-Wasser-Emulsionen. Flotationstheorie. R. 25, 140
- *Belfit, R. W., Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks in Kautschukprodukten. 25, 249
- Belin, Eine neue Art allgemeiner Chemotherapie: Die Oxydotherapie. R. 26, 45
- *Bellis, A. E., Der Einfluß der Zeit bei der Wärmebehandlung des Stahls. 26, 234
- *Bemerkungen über Störungen bei der Flotation durch Kolloide. 26, 234
- *Benedicks, C., Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt. 25, 161
- *Benedict, E., u. H. Senftleben, Eine Anordnung zur objektiven Sichtbarmachung der Eigenschaften trüber Medien an leuchtenden Kohlenstofflammen. 26, 182
- — Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstofflammen als trübe Medien. 26, O. 97, R. 140
- *Bennett, H. G., Die verschiedenen Verfahren der Zweibachchromgerbung. Gerbwerte verschiedener Materialien. 26, 236
- *Benoist, L., Neue poröse Scheidewände für unsymmetrische Filtration. 26, 182, 240
- *Benoit, A., Ueber das Absorptionsvermögen der Harnsäure gegenüber Farbstoffen. Ueber den Zustand der Harnsäure in Lösung. 26, 228
- Berczeller, L., Ueber Adsorption und Adsorptionsverbindungen des Kupferhydroxyds. R. 25, 171
- * — Ueber negative Adsorption. 25, 163
- Ueber den Fettgehalt des Blutes bei der Narkose. R. 26, 44
- * — Ueber Kolloidmembranen als Dialysatoren. 25, 163
- Berg, R., Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel. R. 26, 44
- *Bergeim, O., M. Evvard, E. Rehfuß u. B. Hawk, Eine fraktionsweise Untersuchung über die Gerinnung der Milch im menschlichen Magen. 26, 183
- *Bergel, E., Theorie der Kristallisationsvorgänge bei der Paraffinfabrikation. 25, 250
- *Bergholm, C., Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten. 25, 161
- Bergmann, H., Arsenspeicherung und -ausscheidung nach Einverleibung von Salvarsanserum. R. 26, 45
- Bericht über Kolloidchemie, zweiter, und ihre Hauptanwendungen. 26, 181
- *Berthoud, A., Die physikalische Chemie im Jahre 1917. 25, 163
- *Besemfelder, E. R., Terpentinöl, Harz und Fett aus einheimischem Nadelholz. 25, 251
- *Beutner, R., Kann die Elektrizitätserzeugung durch organische Substanzen und lebende Gewebe auf Grund bekannter thermodynamischer Gesetze erklärt werden? 25, 168
- * — Ueber die Ursache der geringen Leitfähigkeit von nichtwässrigen Salzlösungen. 25, 162
- Beythien, A., u. E. Dreßler, Merck's Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. B. 26, 48
- * — u. P. Pannwitz, Ein Verfahren zur Unterscheidung von Quark und Molkenweiß. 25, 251
- *Biedermann, W., Fermentstudien. Zur Autolyse der Stärke. 25, 168; 26, 183
- *Bienert, T., Die Verteilung des Wassergehaltes im Brote. 25, 252
- *Bierich, R., Zur Theorie der Narkose. 25, 168; 26, 183
- Biltz, W., Notiz über das System Eisenoxydhydrat-Arsenige Säure. O. 26, 179
- *Bingham, E. C., Viskosität von binären Mischungen. 25, 162
- *Binz, A., Neue Forschungen über die Wolle. 26, 238
- Bittorf, A., Einfache Methode zum Nachweis starker Vermehrung der Leukozyten im Blut. R. 25, 143
- *Björnsthäl, Y., Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten. 25, 162
- *Bkg., E., „Ist die Hochofenschlacke bei der Tonplattenherstellung ein Flußmittel?“ 25, 247
- *Blake, J. C., Ueber die Verdaulichkeit von Brot. III. 25, 252
- *Blanck, E., Nochmals zur Entstehung der Meditteranroterde. 25, 167
- * — Ueber die chemische Zusammensetzung des nach Atterberg's Schlammethode erhaltenen Tones. 26, 183
- * — Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie. 26, 231
- *Bleining, A. V., Neue Fortschritte in der Tonindustrie. 25, 247
- *Block, B., Die Schlammabscheidung aus den Zuckersäften durch Schleudern. 26, 240
- W., Die blaue Himmelsfarbe. R. 25, 171
- *Blomfield, A., Feinzerkleinerung in Kugelmöhlen. 26, 187
- *Blunck, G., Wasserparfüms. 25, 252; 26, 239
- Boas, F., Ueber Pilzkolonien mit spiraligem Wachstum. R. 26, 220

- *Boas, F., u. H. Leberle, Untersuchungen über Säurebildung bei Pilzen und Hefen. I. 25, 168
- *Bock, L., Ueber Ultramarin. 26, 235
- Boenheim, F., Die Oberflächenspannung des Mageninhalts bei Verdauungsversuchen. 26, R. 45, *231
- Ueber die sekretorische Tätigkeit des Froschmagens. R. 26, 44
- *Boeseken, J., u. W. M. Deerns, Der Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit von Galläpfelgerbstoff und Borsäure aufeinander in Beziehung zur Zusammensetzung der Gerbstoffe. 26, 236
- Börjeson, G., u. The Svedberg, Kolloidsynthese mittelst des Wellenstromlichtbogens. O. 25, 154
- *Böttcher, W., Ueber die Bedeutung der Sekrete der männlichen, akzessorischen Geschlechtsdrüsen. 26, 231
- Bogen, H., Das Kollargol bei hochfiebernden sepsisartigen Allgemeininfektionen der Kinder. R. 25, 174
- *Boggs, Ch. R., Vulkanisation von Kautschuk durch Selen. 25, 249
- *Bolin, J., u. G. Linder, Das Verhalten der Fehling'schen Lösung im Licht. 26, 236
- *Borelius, G., Ueber Thermokräfte in einem chemisch homogenen Leiterkreise. Bearbeitungs- und Oberflächenerscheinungen. 26, 225
- Eine Aetherhypothese. R. 26, 39
- *Born, M., Ueber die Maxwell'sche Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante. 25, 161
- *— Ueber die elektrische Natur der Kohäsionskräfte fester Körper. 26, 225
- *— Ueber die Zerstreuung des Lichtes in Substanzen mit anisotropen Molekeln. 26, 225
- *— u. O. Stern, Ueber die Oberflächenenergie der Kristalle und ihren Einfluß auf die Kristallgestalt. 26, 225
- *Boresch, K., Ueber den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blatzellen von Fontinalis antipyretica. 26, 231
- *Borngräber, H., Ueber einige Neuerungen im Bau von Gas- und Luftfiltern. 25, 253
- *Bory, L., Ueber die Natur der Komponenten der Sigma-reaktion. 25, 169
- *Boswell, M. C., u. J. V. Dickson, Die Adsorption der arsenigen Säure durch Ferrihydroxyd. 26, 182
- Botelho, C., Ueber ein neues Verfahren zum Nachweis von Methylenblau in Urinen usw. R. 26, 42
- *Bourion, F., u. A. Sénéchal, Ueber die Entwicklung und Oxydation des Chromhydrats in alkalischer Lösung. 25, *162; 26, R. 40, *226
- *Boutaric, A., Einige physikalisch-chemische Folgerungen aus Zähigkeitsmessungen. 26, 226
- *— J., Zusammenfassung einer Studie über verschiedene Madagaskar-Kautschuksorten und ihre Mischung mit Guayule und Balata. Das Mastizieren von Kautschuk. 26, 236
- *Boyle, F. M., Bestimmung ätherischer Öle in nicht alkoholischen wohlriechenden Auszügen. 25, 252
- B., P. C., Einfluß der Mahlfineinheit auf Portlandzement. R. 25, 141
- *Bracewell, R. S., Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. III. Die chemische Natur der Adsorption von Säuren und Alkalien durch die Eiweißmolekel. 26, 228
- *Bradford, S. Cl., Adsorptionsschichtung in Gelen. 25, 163
- *— Ueber die Theorie der Gele. 26, 182
- Braesco, P., Ueber gefällte amorphe Kieselsäure. 25, *160; 26, R. 40, *182
- *Brauer, K., Ueber die Triebkraft der Backpulver. 26, 239
- Braun, A., Die Wirkung gelöster Stoffe auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers. III. 25, *162; 26, R. 39
- *Braun, C., Ueber die magnetischen Eigenschaften von Stoffen mit künstlicher Anisotropie. 25, 163
- *Bredig, G., Ueber Quecksilber als Kontaktgift. 26, 226
- Briggs, J. F., Chloraminreaktion der Eiweißkörper. R. 26, 40
- *Brinkmann, R., Das Retentionsvermögen der Nieren für Glukose. R. 25, 92, 93
- *— Einige Bemerkungen über die Bedeutung des Blutkalks. 26, 291
- *Briggs, J. F., Chloraminreaktionen der Eiweißstoffe. 26, 231
- *Brislee, F. J., Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Aluminiums durch mechanische Bearbeitung. 25, 247
- *Brokaw, A. D., Eine Erklärung der sog. Paraffinerde von den Golfküstenfeldern. 26, 186
- *Brooke, W. J., u. F. Hunting, Mikrostruktur des reinen Eisens des Handels. 25, 247
- *Brother, G. H., Ratschläge, betreffend einige gewöhnliche Niederschläge. 25, 166
- Brouwer, H. A., Studien über Kontaktmetamorphose in Niederl.-Ostindien. R. 26, 43
- *Brown, A. J., u. F. Tinker, Die Absorption von Phenol und anderen Lösungen durch die Samen von Hordeum vulgare. 25, 168
- *— H. J., Die Prinzipien der Diffusion, ihre Analogien und Anwendungen. 26, 228
- *Browne, C. A., Die Zusammensetzung und der kolorimetrische Wert der Syrupe und Melassen aus Zuckerrohr. 26, 239
- *Brühl, P. T., Kalk als Klärmittel. 26, 187
- *Brunner, E., Einfluß verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd. 26, 182, 228
- *Bruni, G., u. M. Amadori, Ueber die Existenz von Polythiochloriden in Lösungen von Schwefel in Schwefelchlorür. 26, 181
- *Buchner, E., u. F. Reischle, Auswaschen von Invertase und Maltase aus Azeton-Dauerhefe. 25, 168
- *— G., Ueber Atom- und Molekularmechanik. 26, 181
- Zur Kenntnis der elektrolytischen Metallabscheidungen usw. 26, R. 187, *235
- Die Metallfärbungen in ihrer Beziehung zur Kolloidchemie. 26, R. 187, *235
- Ueber Saponinstoffe. R. 26, 95
- *Büchner, E. H., u. J. Kalf, v. Weimarn's Theorie des kolloiden Zustandes. 26, 228
- *Buckow, W., Corinal, ein neuer synthetischer Gerbstoff. 26, 185
- *Bürgi, E., Das Chlorophyll als blutbildendes und belebendes Agens. 25, 169
- *Bürstenbinder, R., Die Wirkungsart der die Gerinnung von Holzöl verzögernden oder verhindernden Zusätze. 26, 186
- *Bunschoten, E., Vulkanisation ohne Schwefel nach Ostromysslenski. 25, 249
- *Burchartz, H., Der Erhärtungsverlauf von Zement und Zementmörtel. 25, 247
- *Burger, H. C., Auflösung und Wachstum der Kristalle. 25, 162
- *— Ueber die Theorie der Brown'schen Bewegung usw. 25, 163

- Burian, J., Anwendung von gehärteter Gelatine in der Photolithographie. R. 26, 190
- *Burri, R., Auszug aus dem Tätigkeitsbericht der Schweizerisch. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Bern-Liebefeld, umfassend die Jahre 1912 1918. I. 26, 239
- *Busch, A., Ueber das Blaufärben von Leinwand. 26, 185
- *Bush, H. I., Das elektrostatische Verfahren zur Gewinnung von Staub und Dämpfen aus Abgasen nach Cottrell. 25, 253
- *Busquet, H., Wirkungsweise des kolloiden Goldes. 26, 184
- *Campbell, E. D., Ueber den Einfluß der Brenntemperatur auf das Wasseraufnahmevermögen des Magnesioxys. II. 25, 248
- *— Einige nachträgliche Volumänderungen in Portlandzement. 25, 248
- *— R., Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die physikalische Prüfung von Papier. 25, 250
- Carnot, P., u. H. Mauban, Farbenreaktion des Steapsins auf Schichten aus Gallerte durch Kupferseifen. R. 26, 42
- *— Klinische Bestimmung der tryptischen Kraft durch Aufklärung trüber Ovalbuminemulsionen. 25, 166
- *Carr, O., Verfahren und Vorrichtung zum Scheiden und Trocknen gelöster Substanzen. 25, 253
- *Case, H. N., Ein Zerreißfestigkeitsprüfer für Papier. 26, 238
- *Castel, J. du, u. M. Dufour, Die Reaktion auf kolloides Gold im Verlauf von Grippe-Bronchopneumonien. 26, 233
- *Caven, R. M., Lösliches Glas. 25, 248
- Chambers, R., Änderungen in der Konsistenz des Protoplasmas usw. R. 26, 220
- *Chamot, E. M., u. H. J. Cole, Die Anwendung von Textilfasern in der qualitativen mikrochemischen Analyse. 25, 166
- *Chance, Th. M., Eine neue Methode zur Trennung von Materialien von verschiedenem spezifischen Gewicht. 26, 240
- *Chandler, W. H., Untersuchungen des Saftes von Gemüsepflanzen und Obstbäumen. 25, 168
- *Chardonnet, de, Ueber die Schnitte der künstlichen Seiden. 25, 250; 26, 238
- *Charpy, G., u. S. Bonnerot, Ueber die Heterogenität der Stähle. 25, 247
- *Chase, W. S., Die Zersetzung des Cerooxalats in einer reduzierenden oder inerten Atmosphäre. 25, 162
- *Chaudhari, T. Ch., Studien über flüssige Kristalle. 26, 226
- *— Moderne Chemie und chemische Industrie von Stärke und Zellulose. 26, 238
- *Chenevard, P., Elastizitätsanomalie der kohlehaltigen Stahlarten usw. 25, 247
- *Chick, H., Anscheinende Bildung von Euglobulin aus Pseudoglobulin. 26, 182
- *Chodat, R., Fermente und Heilmittel. 26, 186
- Christensen, Ein neues Verfahren der Photographie. R. 26, 47
- *Christiansen, C., Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten. 26, 180
- *— J., Zur Theorie und Praxis der Alkoholdesinfektion. 25, 169
- *— C., u. J., Ueber die Balloelektrizität amphoterer Stoffe. 26, 225
- *Citron, H., Ueber Depotbehandlung mit schwerlöslichen Präparaten mit Hilfe von Kollodiumsäcken. 25, 169
- *Citron, H., Ueber ein neues Verfahren zur Herstellung von Kollodiumsäcken. 25, 166
- *Claassen, H., Die Schlammabscheidung durch Schleudern. Schäumen siedender Lösungen, Schaumabscheider, Saftfänger. 26, 187
- Ueber Verdampfen und die Bestimmung der Leistung ihrer Heizflächen. R. 26, 40
- *Clark, A. W., u. L. Du Bois, „Geleewert“ von Gelatine und Leim. 26, 238
- *— A. B., u. H. A. Lubs, Die Verwendung von Thymosulphthalein als Indikator bei azidimetrischen Titrationen. 26, 230
- J. D., u. P. L. Menaul, Die Rolle der kolloiden Wanderung in Erzlagerstätten. R. 26, 219
- Clave, Mc, Wirkung der Gangart auf die Flotation. R. 25, 140
- *Clément, M. M., u. Rivière, Gegenwärtige Entwicklung der Zelluloseazetatindustrie. 25, 250
- *Clevenger, H., Flotation im Vergleich zur Cyanidlaugerei. 25, 247
- *Coates, Ueber Norit. 26, 187
- *Cobenzl, A., Bauxit als Körperfarbe. Die Tonerdesalze in der Farbenfabrikation. 26, 235
- *— Erstarrungspunkte von Gelatinelösungen. 25, 163
- *Coghill, W. H., Eine Versuchsflotationsmaschine. 26, 184
- *— H., u. C. O. Anderson, Ueber die physikalischen Grundlagen der Erzflotation. Flotation von Kupferkies. 25, 247
- *Cohen, M., Einwirkung von Mineralsäuren auf Baumwolle. 25, 250
- *Cohn, E. J., P. H. Cathcart u. L. J. Henderson, Die Messung des Säuregrades von Brot. 26, 240
- *Colin, H., u. A. Chaudun, Ueber das Wirkungsgesetz der Sucrase: Einfluß der inneren Reibung auf die Hydrolysegeschwindigkeit. 26, 231
- *Collin, E., Die Weizenkleie. Ihre Ersatzmittel und Verfälschungen. 25, 252
- *Collins, H. R., Die Verwendung der pulverisierten Kohle. 25, 247
- *Commandon, J., „Taktismen“, hervorgerufen von Stärke auf Leukozyten-Umhüllung der Kohle. 26, 231
- *Cook, A., u. G. Woodman, Der Nachweis von Pflanzengummis in Nahrungsmitteln. 25, 252
- *Coombs, T. A., u. Mc Glynn, Gerbung in sauren Brühen mit vergleichenden Gerbversuchen. 25, 249
- *Copisarow, M., Die Allotropie des Kohlenstoffs. 26, 181
- *Corridi, L., Beitrag zur Pharmakologie der Blutbereitungsorgane. Wirkung des kolloiden Mangans. 26, 233
- *Coster van Voorhout, A. W., Die Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd (Bakelit). 26, 239
- Coulson, J., Der elektrolytische Pökelungsprozeß in Wirkung auf Eisen und Stahl. R. 26, 46
- *Coy, A. W. Mc, H. R. Shidel u. E. A. Trager, Untersuchungen über Oel-Wasseremulsionen. 26, 228
- *Cramer, W., Ueber den biochemischen Mechanismus des Wachstums. 25, 168
- *Cranor, D. F., Der Einfluß von organischen Beschleunigern auf den Vulkanisationskoeffizient. Chemie des Kautschuks. Referate. 26, 236
- *Creighton, H. J. M., Elektrolytische Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen. III. Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit des gelösten Stoffes und verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels. 26, 226

- *Crerar, G., u. C. L. Hewitt, Differentialflotation von Blei und Zink enthaltenden Tailings. 25, 247
- *Crockelt, G., u. E. Oesper, Ein Beitrag zur Emulgierungstheorie. 25, 163
- Crockett, A. J., u. R. B. Forster, Eine Vorrichtung zur Bestimmung kleiner Mengen von Feuchtigkeit in Gasen. R. 26, 42
- *Cross, F., u. J. Bevan, Espartozellulose. 25, 250
- Zellulose. 26, 238
- *Crozier, W. J., Fischer's Theorie der Wasserabsorption bei Oedem. 26, 182
- *— Ueber Indikatoren in tierischen Geweben. 25, 168
- *— Zelldurchlässigkeit für Säuren. 25, 168
- *Csonka, F. A., Eine Untersuchung über die nephelometrischen Werte von Cholesterin und den höheren Fettsäuren. 25, 166
- *Cunningham, M., Neuuntersuchung der Beziehung zwischen Zellulose und Dextrose. 25, 250
- *— u. Ch. Dorée, Beiträge zur Chemie des Karamels. 25, 163
- *Czapek, F., Zum Nachweis von Lipoiden in Pflanzenzellen. 26, 183
- Czoichalski, J., Die Metallographie des Zinns usw. R. 26, 187
- *Daly, M. R., Wasseroberflächen in den Oelfeldern. 25, 251
- *Daniels, A. L., u. N. J. Mc Clurg, Einfluß hoher Temperaturen und verdünnter Alkalien auf die antineuritischen Eigenschaften von Nahrungsstoffen. 26, 184
- *Danneel, H., u. Elektrizitätswerk Lonza, Verfahren und Apparat zur Herstellung von lockerem Quecksilberoxyd. 26, 230
- *Daude, Herstellung und Wiederbelebung von Filterkohle für die Reinigung von Zuckersaft. 25, 253
- *Dauzère, C., Ueber die Bildung der Basaltsäulen. 26, 231
- *— Zellenförmiges Erstarren. 26, 226
- Davis, H. S., Die rhythmische Fällung von kolloidem Quecksilber. 25, *164, R. 212
- N. B., Imprägnationen von feuerfesten Steinen mit Oxyden und Sulfiden von Metallen. R. 26, 219
- *Dean, R. S., Die selektive Flotation nach dem Bradfordprozeß. 26, 184
- *— Die Bildung der Feuersteine von Missouri. 26, 231
- Debye, P., Ueber Atomphysik. R. 25, 212
- *— u. P. Scherrer, Atombau. 25, 161
- *— — Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. 25, 164
- *Dejean, N. P., Ueber die Bildung von Troostit und Martensit. 26, 235
- *Delf, E. M., Der antiskorbutische Wert des Kohles. 26, 184
- *Del Mar, A., Behandlung von Flotationskonzentraten. 25, 247
- *— Zerkleinerung von Erzen in Kugelmöhlen. 26, 235
- Denmead, W. A., Winke für Versuche zur Herstellung von Emails. R. 26, 188
- *Dennis, L. M., u. J. A. Bridgman, Gallium. 26, 181
- *Dérieux, J. B., Der Gebrauch von Hg-Tröpfchen in den Experimenten Millikan's. 26, 225
- *— Der lichtelektrische Effekt an Hg-Tröpfchen. 26, 225
- *Desch, C. H., Der Mechanismus des Vorgangs des Abbindens in Gips und Zement. 25, 248
- *— Der Vorgang der Erhärtung hydraulischer Bindemittel und Zement. 26, 185
- *Desch, C. H., Die Erstarrung von Metallen aus dem flüssigen Zustande. 26, 235
- Deussen, E., Die Gram'sche Bakterienfärbung, Wesen und Bedeutung. R. 25, 143
- *Dhar, N. R., Katalyse VI. Temperaturkoeffizienten heterogener Reaktionen. 26, 226
- *Diéner, F., Was ist der aktivierte Schlamm? 25, 253
- *— u. A. Guillard, Die Konzentration der Wasserkleime. 25, 253
- Dienes, L., Studien zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kalzium-, Magnesium- und Phosphormengen in tierischen Substanzen. R. 26, 42
- *Dieterich, K., Ueber die Rapp'sche Alkaloidbestimmungsmethode. 25, 252
- Dietrich, W., u. W. Windisch, Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe usw. O. 26, 193
- *Dietz, Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Spinnpapier nach dem Tropfverfahren. 25, 250
- *Diserens, L., Verwendung des Resorcins. 26, 236
- Dispersionsgrad der Kolloide, der, und seine Bestimmung. 26, 182
- Dittler, E., Ueber die Anwendung von kolloider Kieselsäure bei der Eisentitration. 25, *166; 26, R. 43, *230
- R., Ueber die Wirkung des Blutes auf den isolierten Dünndarm. R. 26, 86
- *Djeinem, Das Kasein und seine Verwendung in der Fabrikation von Zelluloidersatz. 26, 238
- Doelter, C., Ueber kolloide Färbemittel im Mineralreich. O. 26, 23
- *— Ueber die Farben der Mineralien. 26, 231
- *Dold, H., Ueber Seroskopie und einige Ergebnisse seroskopischer Beobachtung. 26, 233
- *Dominicis, A. de, Ueber den Zusammenhang zwischen Absorption und Koagulation in Beziehung zu den anorganischen Kolloiden des Bodens. 25, 167
- *Donselt, W., Die Untersuchung der Pflanzenleime auf den Gehalt zugesetzter Veredlungs- und Füllstoffe. 25, 252
- *— Quantitative Trennung von Leim und ähnlichen Substanzen von den Eiweißstoffen in Pflanzenleimen. 26, 238
- *Dott, D. B., Beitrag zur Löslichkeit. 25, 162
- *Dougall, E. M., A. W. Steward u. R. Wright, Phosphoreszierendes Zinksulfid. 25, *248; 26, R. 40
- *Doumer, E., Ueber paraffinierte Stärke. 26, 231
- *Douris, R., u. R. Bricq, Ueber das Verfahren von Vernes. 26, 184
- *Dreser, H., Zum Argentum colloidal des Arzneibuches. 25, 252
- *Drewes, E., Untersuchungen über die mechanische Aufbereitung. 26, 235
- *Dreyer, G., u. A. D. Gardner, Allgemeine Methode zur Schätzung der Trübungsstärke flüssiger Suspensionen. 26, 182
- *Dub, G. D., „Oberflächenspannungsflotation“ von Graphiterzen. 26, 184
- *Dubois, R., Symbiotische anärobe und photogene Pseudozellen. 26, 231
- *Dubosc, A., u. A. Luttringer, Rubber; its production, chemistry and Synthesis. 25, 249
- *— Polymerisation und Oxydation von Rohkautschuken. Entwulkanisation von Kautschuk durch die Vulkanisationsbeschleuniger. Untersuchungen über die Qualität von Plantagenkautschuk. VI. Koagulation mit Fluorwasserstoffsäure. 26, 236

- *Dubosc, A., Studie über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks. Messung des Aufquellungsvermögens. Anwendung zum Studium der Quellungs-mittel. Anwendung zur Analyse des Kautschuks. Die Quellung von Autodecken und Schläuchen. 26, 237
- * Studie über das Aufquellungsvermögen. Petrol-äther. Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . 26, 237
- *— Vergleich der Einwirkung organischer Vulkanisationsbeschleuniger auf die Vulkanisation des Kautschuks. Studie über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks. Aufquellungsvermögen von vulkanisierten Kautschuken durch „Carbure F“ und Petroleumäther. 26, 237
- *— Studie über das Aufquellungsvermögen. Ligroin. Studie über die Vulkanisationsbeschleuniger. Schwefelwasserstoffbeschleuniger. Studien über die Vulkanisationsbeschleuniger. 26, 237
- *— Vulkanisationsbeschleuniger. Salpetersäurederivat des Hexamethyltetramins. Nitrosoderivat des Hexamethyltetramins. 26, 237
- *— Vulkanisationsbeschleuniger. Kobaltamine, Trinitrotriaminkobalt. Die Vulkanisationsbeschleuniger. Devulkanisation von Kautschuk durch die Vulkanisationsbeschleuniger. 26, 237
- *— Vulkanisationsbeschleuniger. Darstellung von Hexaminkobaltsulfokarbonat. Gebrauch der Kobaltamine. 26, 237
- *— Wirkung der Phenole auf regenerierten Kautschuk. Bestimmung des Aufquellungsvermögens verschiedener Flüssigkeiten. Die Theorien der Vulkanisation. 26, 237
- *— Die Konstitution und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zelluloids. Entvulkanisation von vulkanisiertem Kautschuk mittelst Formaldehyd und Ammoniak. 26, 237
- *Dubreuil, G., u. Planchon, Das Kolloidin. 25, 168
- *Duhamel, B. G., Eine biologische Reaktion des kolloiden Schwefels. Speicherung der intravenös eingeführten kolloiden Metalle und Metalloide in der Leber. 26, 231
- *— u. R. Thieulin, Lokalisation des elektrischen kolloiden Goldes in den Organen. 26, 232
- — Ueber die Giftigkeit des kolloiden Goldes. Wirkung der intravenösen Injektionen von kolloidem Gold auf das Herz, den Blutdruck und die Atmung. 26, 233
- *Dunstan, W. R., Ueber die gegenwärtigen Bedürfnisse der englischen Kautschukindustrie. 25, 249
- *Duntze, E., Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von deutschem Whisky. 26, 239
- *Durand, A., Ueber das Riechen. 25, 168
- *Durrant, R. G., Die Reaktion zwischen Stanno- und Arsenochlorid. 26, 226
- *Durrer, R., Elektrische Ausscheidung von festen und flüssigen Teilchen aus Gasen. 26, 240
- *Durst, G., Ueber das Verhalten von Baumwolle gegen essigsäure Tonerde. 26, 236
- *Dustin, A. P., Ueber einige Substanzen, die die Lösung der Befruchtungsmembran bei Strongylocentrotus lividus hindern. 26, 183
- *Dutilloy, R., Der Fortschritt der Hydrosulfittierung in der Zuckerfabrikation. 26, 240
- *Eaton, B. J., Neue Untersuchungen über die Veränderlichkeit von Plantagenparakautschuk. 25, 249
- *Ebbinghaus, P., Spinnpapiere. 25, 250
- *— Wärme in ihrem Einfluß auf die Entwässerung des Papierstoffes. Leimung und Wärme. 26, 238
- Eckelmann, E., Ueber Bakterien, welche die fraktionierte Sterilisation lebend überdauern. R. 26, 86
- Eder, R., Ueber kolloide Arzneimittel. 25, R. 217, *252; 26, *233
- Edinger, L., Ueber die Regeneration der peripheren Nerven. R. 25, 217
- *Edwards, A., Angenäherte Bestimmung von Teer-nebel in Gas. 25, 253
- *Effront, J., Ueber die Anwendung des Kalks beim Brotbacken. 25, 252
- Ehrenberg, P., Die Bodenkolloide. B. 25, 220
- *— Jean-Jacques Téophile Schlösing der Aeltere †. 26, 181
- *— u. J. P. van Zyl, Zur Kenntnis der Bodenlösung. 26, 183
- *Ehrenhaft, F., Die Photophoresis. 25, 164
- *— u. D. K. Konstantinowsky, Die Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm. 26, 225
- Eichwald, E., u. A. Fodor, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. B. 26, 192
- Eisenberg, Ph., Ueber spezifische Adsorption von Bakterien. 25, *169, R. 217
- *— Ueber Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen. I. Mitteilung: Ueber die diagnostische Verwendbarkeit der Säureagglutination. II. Mitteilung: Ueber den Mechanismus der Säureagglutination. III. Mitteilung: Ueber die sogenannte chemische Agglutination. 26, 184, 233
- *— Zur Kritik der klinischen Verwertbarkeit von Gefrierpunktsuntersuchungen. 25, 169
- *Eitel, W., Ueber Entmischungsdispersoide in anisotropen Medien. 26, 183
- *— Ueber spaltultramikroskopische Vorrichtungen zur Untersuchung kristallisierter Medien. 26, 230
- *Elektro-Osmose-Akt.-Ges., Trennung von Radium und Barium. 25, 253
- *Elias, H., Zur Theorie der serologischen Reaktionen auf Fleckfieber. 25, 169
- Ellermann, V., Eine eigentümliche Veränderung von Leichen in Torfmooren. R. 25, 217
- *Ellis, C., u. A. Wells, Die Frage der Katalysatorgifte in Beziehung zur Härtung der fetten Öle. 25, 251
- *Emslander, F., Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung. IV. 26, 239
- Endell, K., Ueber schlauchförmige rhythmische Rosterscheinungen in einem Meteoreisen vom Cañon Diablo. O. 26, 215
- Ueber neuere Zementforschung. 25, R. 141, *248; 26, R. 188
- *— Ueber hochwertige Spezialportlandzemente. 26, 235
- *Entfernung von gelatinöser Kieselsäure bei der hydrometallurgischen Behandlung von Zinkerzen, die. 26, 184
- *Ephraim, F., Ueber die Natur der Nebenvalenzen. XX. u. XXI. 25, 162
- *Eppinger, H., u. G. Steiner, Zur Oedemfrage. 25, 169
- *Epstein, E., Zur Frage der Spezifität der X-Stämme usw. bei Fleckfieber. 25, 169
- Erban, F., Beiträge zur Analyse von Schmelz- oder Spickölen für Textilzwecke. R. 26, 94

- Erban, M., Ueber die Verteilung der Spaltöffnungen in Beziehung zur Schlafstellung der Blätter. R. 26, 86
- Eschbaum, F., Ueber das Guttameter und seine Anwendung auf die Untersuchung von Arzneimitteln und Giften. 25, R. 143, *252
- Escher, W. v., Die Aufarbeitung der Tonerde in der Aluminiumindustrie und der Drehrohren. R. 26, 46
- *Eschholz, O. H., Elektrostatische Fällung. 26, 240
- *Este, G. de, Ueber das sogenannte essigsäurelösliche Albumin. 25, 168
- *Euler, H. v., u. R. Blix, Verstärkung der Katalysierung in Hefezellen. 26, 183
- u. G. Brandting, Ueber den Verlauf der Harnstoffspaltung durch Urease. 26, R. 140, *183
- *— u. O. Svanberg, Zur Kenntnis der Pektasewirkung. 26, 232
- Ewald, A., Beiträge zur Kenntnis des Kollagens. 26, R. 140, *182
- *Fahrenwald, A. W., Beschreibung und Betriebsweise von Flotationsapparaten. 26, 184
- Fährhaeus, R., Ueber die Ursachen der verminderten Suspensionsstabilität der Blutkörperchen während der Schwangerschaft. 25, R. 92, *168
- *Fahrión, W., Zur Theorie der Lederbildung. 25, 249; 26, 236
- Ueber das Verhalten des Fetts im Leder. R. 25, 142
- *Falciola, P., Ueber die Bestimmung des freien Kohlenstoffs im Teer. 25, 251
- *Falk, J. S., u. E. A. Winslow, Der Einfluß gewisser Salze auf die Enzymwirkung. 25, 168
- *— Die Wirkung von Kaliumbromat auf die Enzymwirkung. 25, 168
- Falta, W., Vorkommen von gebundenem Chlor in den Körperflüssigkeiten und seine Bedeutung für die Faserstoffgerinnung. R. 26, 86
- *— u. M. Quittner, Ueber den Chemismus verschiedener Oedemformen. 25, 170
- Studien über die Faserstoffgerinnung. I. R. 26, 86
- Farbe der Legierungen, die. 26, 184
- *Faust, O., Viskositätsmengen. 26, 230
- *— T. A., Die Einwirkung von hartem Wasser auf Gerbstoffe. 25, 249
- *Fedeli, A., Ueber die Hämolyse durch Metallpulver. 26, 184
- Fehsenfeld, Erfahrungen mit der Lange'schen Goldreaktion. R. 25, 217
- *Feigl, F., Studien über die Anfärbbarkeit anorganischer Körper. 26, 230
- *— Neue Beiträge zur deskriptiven Biochemie gewisser Oedemzustände. I. 25, 170
- *Feild, A. L., Die Kontrolle der Schlacken im Hochofenbetrieb mittelst der Tabellen für die Viskosität der Schlacken. 26, 184
- *— Die Viskosität von Hochofenschlacke usw. 25, 247
- Felke, u. C. Wetzell, Erfahrungen mit der Reaktion von Sachs-Georgi. R. 26, 222
- *Fellenberg, Th. v., Zur Mikroskopie des Mehles und der Gebäcke. 25, 252
- *— Untersuchungen über die Backfähigkeit der Mehle. 26, 240
- Fellers, C. R., Die Analyse, Reinigung und einige chemische Eigenschaften von Agar-Agar. 25, *166; 26, R. 94
- *Fenn, W. O., Die Wirkungen von Elektrolyten auf Gelatine und ihre biologische Bedeutung. I. bis IV. 25, 164
- Fermor, L. L., Aluminiumhydrat in den Bauxitlagern von Arkansas. R. 26, 219
- *Ferraro, A., Beobachtungen bei einigen Mehlproben. Einfluß des Klebers. 26, 240
- *Fetthefefabrikation, etwas zur Wirtschaftlichkeit der. 26, 186
- *Feulgen, R., Ueber die Guanylsäure. 26, 181
- *Fickert, Die Verschmutzung der fließenden Gewässer usw. 25, 253
- *Filippo, J. D., Wassergehalt von gebeuteltem Weizenbrot. 25, 252
- *Fingerling, G., u. K. Schmidt, Die Strohaufschließung nach dem Beckmann'schen Verfahren. I. Einfluß der Aufschließungszeit auf den Umfang der Verdauung. 26, 240
- Fischer, B., u. C. Hartwich, Hager's Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. B. 25, 95
- *— E., u. M. Bergmann, Ueber das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. 25, 162
- *— F., u. H. Gröppel, Ueber die Extraktion vorher erhitzter Kohle. 25, 162
- *— u. H. Niggemann, Ueber die Umwandlung von Kohle und verwandter Stoffe in lösliche Produkte durch Ozon. 25, 162
- *— Die Säuren und Kolloide des Humus. 26, 183
- *— M. H., Die kolloidchemische Theorie der Adsorption von Wasser durch das Protoplasma. 25, 168
- *— Kolloidchemische Untersuchungen von Seifen. I. Die Wasserbindungsfähigkeit reiner Seifen. 26, 228
- u. M. Benzinger, Ueber die Quellung von Fibrin in mehrbasischen Säuren und deren Salzen. R. 26, 83, 172
- u. W. D. Coffman, Ueber die Verflüssigung oder „Auflösung“ von Gelatine in mehrbasischen Säuren und deren Salzen. 25, *164; 26, R. 83, 172
- u. O. Hooker, Beobachtungen betreffs Fehling'scher Lösung. 25, *164; 26, R. 43
- Ueber die Quellung der Gelatine in mehrbasischen Säuren und deren Salzen. 25, *164; 26, R. 82, 172
- Ueber die Quellung und „Lösung“ von Aleuron. O. 26, 49
- *Fiske, C. H., Die Verhinderung des Schäumens. 25, 253
- *Fitting, H., Untersuchungen über isotonische Koeffizienten usw. 25, 168
- Fleck, C., Der Ausdruck. R. 25, 141
- *Fleißner, H., Die Bildung fossiler Kohlen durch Verwitterungsvorgänge. 26, 183
- *Fletscher, J. E., Flüssige Kristalle. 25, 162
- *Flinn, F. B., Flotationsapparate. 26, 184
- Flocken-Agar-Agar. 26, 230
- Florence, Ueber die Tönung von Auskopierbildern mittelst Selen oder Tellur. R. 26, 47
- *— Ueber die Umwandlung von Silberbildern in Farbstoffbilder. 25, 248
- Flury, F., Ueber das Hautsekret der Frösche. R. 26, 86
- *Focke, C., Ueber die physiologische Wertmessung des Digitalisats. 25, 252
- *Fodor, A., Forschungen über Fermentwirkung. VI. Mitteilung. Experimentelle und theoretische Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkung. 26, 232
- Fokker, A. D., Ueber die Brown'schen Bewegungen im Felde der schwarzen Strahlung. 25, *164; 26, R. 40, *225

- Formstecher, F., Die chemische Grundlage des photographischen Auskopierprozesses. R. 25, 141
- Der Einfluß der Lichtstärke und des gelben Lichtes im Auskopierprozeß. R. 26, 190
- Die Entstehung der Anlauffarbe im Auskopierprozeß. R. 25, 142
- Der Farbenumschlag der Kopien im Fixierbad. R. 26, 190
- * — Die Struktur der photographischen Schicht. 25, 248
- *Fornet, A., Der Einfluß richtiger und falscher Gär-führung auf die Beschaffenheit unserer Kriegsbrote. 26, 186
- *Fort, M., Der Gebrauch von Säurefarbstoffen beim Trockenfärbeverfahren. 25, 249
- * — Ueber eine mechanische Pulverisierung der Baum-wolffaser. 26, 238
- Foster, A. W., Periodische Fällungen und der Ein-fluß von Chlor auf die Fällungen. R. 26, 218
- *Fourneau, E., u. Vulquin, Ueber den Durchgang der Medikamente in wässriger Lösung durch Lipoidmembranen. 25, 168
- Fraenkel, W., Ueber die Bildung großer Kristalle in Stangen und Drähten aus Zink. R. 26, 46
- Francis, Ch. K., Emulgiertes oder „Cut“-Petroleum. 25, *251; 26, R. 143
- *Fränkel, E., Beiträge zur Theorie von Serumreak-tionen bei Lues und Carcinom. I. Untersuchungen mit der Flockungsreaktion nach Sachs-Georgi. 26, 233
- *Frank, Ph., Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion. 25, 161; 26, 225
- *Frankowski, R., u. K. Jablczynski, Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen. III. Bleichromat. 25, 162
- *Frei, W., Faktoren der Wirksamkeit chemischer Des-infektionsmittel. 25, 252
- *Freiberger, M., Einiges über die Rolle des Wassers und des Alkalis beim Beizen und Färben der Baumwolle. 26, 185
- Frenzel, W., Die Gasdurchlässigkeit von gummier-ten Ballonstoffen. R. 26, 40
- *Freundenberg, K., Ueber Gerbstoffe. I Hamamel-tannin. 25, 162
- *Frey, R. W., Kaolin für die Gerbstoffuntersuchung. 26, 185
- Fried, O., Zwei Anmerkungen zur Behandlung von Hautflechten. R. 26, 222
- *Friedberger, E., Eine neue Methode (Kapillarsteig-methode) zur Trennung von Thyphus und Koli-nebst allgemeinen Untersuchungen über das kapil-lare Steigvermögen der Bakterien im Filtrierpapier. 26, 232
- Friedenthal, H., Absolute und relative Desinfek-tionskraft von Elementen und chemischen Verbin-dungen. 26, R. 45, *233
- Ueber kolloide Silberlösungen und ihre Anwendungen in der Heilkunde. 25, R. 217; 26, *184
- *Fritz, F., Ueber das Festmachen von Oelen mittelst Oxyden, Hydroxyden usw. Ueber das Verdicken von Oelen. 26, 239
- Froelich, H., Der Strahlungsdruck als kosmisches Prinzip; Komologie und Kosmogenie. B. 25, 47
- *Frommherz, Neue Ausflockungsmethoden zum Lues-nachweis. 26, 233
- *Frydlender, J. H., Die theoretische und angewandte Chemie der Kolloide. 25, 163
- *Fuchs, H., Bekämpfung der Colibakteriamie durch Methylenblausilber. 25, 170
- *Fuchs, K., Die Praxis der Kristallisationsvorgänge bei der Paraffinfabrikation. 26, 239
- *Fürth, O. v., Die Kolloidchemie des Muskels usw. 26, 183
- * — R., Versuch einer Spektralphotometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen. Zur Bewe-glichkeitsbestimmung aus der Brown'schen Bewe-gung an einem Einzelteilchen. I. u. II. 26, 229
- u. F. Buba-nović, Untersuchungen über die Dif-fusion von Elektrolyten in Gallerten. I. u. II. 25, *164, R. 212
- * — Schwan-kungserscheinungen im Gebiete des mi-kroskopisch Sichtbaren und der Molekulwelt. 26, 180
- * — Einige Untersuchungen über Brown'sche Bewe-gung an einem Einzelteilchen. 25, 164
- * — Zwei Versuche zur Bestimmung der Oberflächen-spannung und des Randwinkels von Quecksilber. 25, 161
- Versuch einer Spektralphotometrie der Farben ultra-mikroskopischer Einzelteilchen. R. 26, 141
- Funger, A., Von Leiden und Freuden des Trocken-platten-Fabrikanten. R. 25, 142
- G. A., Keranit, ein neues Walkmittel. R. 26, 95
- *Gaba-thuler, A., Der Abbau der Eiweißkörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genußformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin, unter Berücksichtigung von Elektrolyt- und Nichtelektrolyt-zusätzen. 26, 240
- *Gaecht-gens, W., Die Serodiagnostik der Syphilis mittelst der Ausflockungsreaktion nach Sachs und Georgi. 26, 233
- *Gahl, R., Flotation in Arizona. 25, 247
- *Garrett, J. F., u. E. Bartow, Die Verwendung von Permutit beim Enthärten von Trinkwasser. 26, 240
- *Gasreinigung mittelst Elektrizität. 26, 187
- Gaubert, P., Ueber die künstliche Färbung von schraubenförmig gewundenen Sphärolithen. 25, *162; 26, R. 43
- * — Ueber die isomorphen Mischungen. Ueber die künstliche Färbung der flüssigen Kristalle. Die flüs-sigen Kristalle der Agarizinsäure. 26, 226
- Georgi, W., Studien über Serum-Ausflockung bei Syphilis. R. 26, 45
- *Geppert, J., Die Wirkung unserer Reinigungsmittel. 25, 251
- * — Die Gründe des Kampferanzens und verwandter Erscheinungen. 26, 226
- *Gerasimow, A. F., Herstellung von Kollargol. 25, 164
- *Gerlach, W., Notiz zur Frage nach der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes. 26, 225
- *Gerum, J., Ueber den Ausmahlungsgrad der Mehle. 26, 186, 240
- *Gerzowitsch, S., Untersuchungen über die Per-meabilität der Zellen. VI. 25, 168
- *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Verfahren zur Darstellung von hochwirk-samen Vitaminpräparaten. 25, 252
- *Giaja, J., Gebrauch der Fermente für das Studium der Zellphysiologie: Die ihrer Membran beraubte Hefezelle. 26, 232
- *Gibson, G. E., u. W. L. Argo, Die Absorptions-spektren der blauen Lösungen gewisser Alkalien und alkalischer Erden in flüssigem Ammoniak und in Methylamin. 26, 182
- *Gildemeister, E., Ueber den Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen. 26, 232

- *Gildemeister, E., u. K. Günther, Ueber die Aussalzbareit der Bakterien durch Magnesiumsulfat. 26, 232
- M., u. Sch. Jussuf, Ueber die angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit der Froschhaut. 26, R. 86, *232
- *Gillespie, L. J., u. L. E. Wise, Die Wirkung von Neutralsalzen auf Humus usw. 25, 167
- *Gillet, R., Ueber die Schaumgärung der Kochmassen der zweiten Kochung in der Rübenzuckerfabrikation. 25, 252
- *Ginneken, P. J. H. van, Kristallbildung in übersättigten Rohrzuckerlösungen. 26, 226
- *Girard, P., Beziehung zwischen dem elektrischen Zustande der Zellwand und ihrer Durchlässigkeit für ein gegebenes Ion. 26, 183
- *— Physikalische Schema, das zum Studium der mineralischen Ernährung der Zelle dienen kann. 26, 232
- *— u. R. Audubert, Die elektrischen Ladungen der Mikroben und ihre Oberflächenspannung. 26, 232
- *Givens, H., u. B. Cohen, Die antiskorbutische Eigenschaft getrockneter und gekochter Vegetabilien. 25, 252
- *Glixelli, S., Ueber die Abhängigkeit der Elektrosmose von den chemischen Eigenschaften des Diaphragmas. 25, 164
- *— Methode zur Messung der Geschwindigkeit der Elektrosmose. 25, 164
- *Gockel, A., Beiträge zur Kenntnis von Farbe und Polarisation des Himmelslichtes. 25, 167
- *Godfrin, P., Ueber den Nachweis von Eiweißspuren, der Pseudoalbumine und des Eiweißes im Harn. 25, 170
- *Goldschmidt, F., Ueber das Waschvermögen des K. A.-Seifenpulvers. 26, 239
- *— S., A. B. Dayton u. C. Binger, Studien über den Mechanismus der Absorption vom Darm. Das Kolon. 26, 183
- *Gonnermann, M., Beiträge zur Kenntnis der Biochemie der Kieselsäure und Tonerde. 25, 168
- *— Der Eisengehalt der Oele, Fette, Wachsarten, Harze, Gummiharze, Gummiarten; sowie einige Analysen über den Gehalt an Kieselsäure und Tonerde. 26, 239
- Gorzenbach, W. v., H. Herura, Beitrag zur Gerinnung von Plasma durch Wirkung des Staphylococcus pyogenes aureus. R. 26, 86
- Gothan, W., Ueber die Epidermien einiger Neuropteriden des Karbons. R. 26, 43
- *Gottlob, K., Katalytische Beschleunigung des Vulkanisationsprozesses. 25, 249
- Gräff, S., Gelatine-Einbettung für Gefrierschnitte. R. 25, 143
- Grätz, L., Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. B. 26, 143
- *Graham, E. A., u. H. T. Graham, Zurückhaltung von Zuckern bei der Diffusion von Säuren in Gelen. 26, 182
- *Grandjean, F., Zweite Mitteilung über die Orientierung von anisotropen Flüssigkeiten bei der Berührung mit Kristallen. 25, 162
- *— Ueber die Treppenstruktur bei gewissen anisotropen Flüssigkeiten. 25, 162
- *— Berechnung des Verlaufs der außerordentlichen Strahlen für verschiedene Strukturen anisotroper Flüssigkeiten. 26, 225
- Grasnik, W., Die Wirkung der Radiumstrahlen auf tierische Gewebe. R. 26, 87
- Grempe, P. M., Verwendung von Talkum für technische Zwecke. R. 26, 188
- *Grimm, R., Staubbemessung in Rauchgasen. Filterapparate. 26, 241
- *Gripenberg, W. S., Einwirkung mechanischer Bearbeitung auf die Oberflächenschichten metallischen Selens. 25, 161; 26, 235
- *Groll, M., Wien, Verfahren zur Herstellung haltbarer Fermentpräparate, insbesondere von Milchsäurebakterien. 25, 252
- Groß, R., Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle. 25, *161, R. 215; 26, *225
- *Großfeld, J., Erschöpfende Extraktion feinpulveriger Stoffe mit organischen Lösungsmitteln. 25, 166
- *Großmann, H., u. M. Wreschner, Ueber Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion. 25, 162
- Groth, P. v., Ueber den kristallisierten und amorphen Zustand organischer Verbindungen usw. 26, R. 43, *181, 228
- *Groud, Ch., Gegenwärtiger Stand der Industrie der Abwässer, Melassen und Schlempen. 25, 253
- *Grün, Ad., Die Fettchemie und Fettindustrie in den Jahren 1914–1918. 26, 186
- *Grunmach, L., u. W. Bein, Bestimmung der Oberflächenspannung von Oelen mit dem Kapillarplattenapparat. 25, 161
- *Guareschi, J., Untersuchungen über Kristallisationswasser. Verbindungen mit $2H_2O$ und $3H_2O$. 26, 226
- *Günther-Schulze, A., Zum Verhalten elektrolytischer Ionen in festen Körpern: Leitvermögen von Permutitgemischen. 26, 226
- *Guertler, W., Die Bedeutung der Dispersoidchemie für die Metallkunde. 26, 235
- Gustafsson, L., Unsere Erfahrungen mit Choleval. R. 25, 218
- Gutbier, A., Ueber die Bereitung von kolloidem Quecksilber durch kathodische Zerstäubung. O. 25, 97
- u. E. Sauer, Studien über Schutzkolloide. IV. Ueber kolloides Kupfer. O. 25, 145
- *— u. G. L. Weise †, Bereitung von kolloidem Selen durch Elektrolyse. 26, 182
- *Gutfeld, F. v., Ueber experimentelle und praktische Versuche zum Typhusbazillennachweis mittelst Adsorbentien. 26, 233
- Haas, A. R. C., Ueber die Darstellung von Ovalbumin und sein Brechungsvermögen in Lösungen. 25, 164
- J., Die Rolle des Kalziumkarbonates in Backpulver. R. 25, 113
- H., A. B., Einfluß der Mahlfeinheit auf Portlandzement. R. 25, 141
- *Hackl, O., Die Verwendung von „Filterbrei“ in der analytischen Praxis. 25, 166
- Haeckel, E., Die Natur als Künstlerin. B. 25, 256
- *Hägglund, E., Ueber eine Bestimmungsweise der Kupferzahl, nebst einigen Bemerkungen über die Beurteilung der Qualität von Zellstoffen. 26, 238
- *— O., Füllstoffe im Papier. 26, 238
- *Haehn, H., Die Zerlegung der Kartoffel-Tyrosinase in Komponenten. 26, 232
- Haerting, K., Eisenoxyd-Zellulose. O. 25, 74
- Hagemann, Ch., u. Ch. Baskerville, Verfahren zur Ausführung katalytischer Prozesse und Katalysatoren für dieses Verfahren. R. 26, 95
- *Hagen, T. v., Ueber das Zusammenschweißen fester Pulver durch Druck. 26, 226

- *Hager, G., Die schädlichen Wirkungen der Kalium- und Natriumsalze auf die Bodenstruktur. 26, 183
- Hahn, M., u. E. v. Skrasslik, Serologische Versuche mit Antigenen und Antikörpern an der überlebenden künstlich durchströmten Leber. R. 26, 221
- Haigh, B. P., Flüssige Kristalle. 25, *162; 26, R. 40
- *Haldane, J. S., Wirkung der Einatmung von Grubentaub. 25, 253
- *Halen, J., Die Herstellung aktiver Kohlen. 26, 187
- *Haller, R., Das Buntilluminieren von Küpenfärbungen mit Küpenfarben. Verhalten von Baumwolle zu Lösungen von Metallsalzen. 25, 249
- Das Elbers'sche Indigograu. O. 25, 49
- *— Vergleichende Untersuchungen an vegetabilischen Gespinnstfasern. Verhalten von Baumwolle verschiedener Reinigungsgrade zu Lösungen von Metallsalzen. 26, 238
- *Hamburger, H., Mit Ruß versetzte Teerfettöle als Schmiermittel. 25, 251
- H. J., Das Retentionsvermögen der Nieren für Glukose. R. 25, 92
- u. C. L. Alons, Das Retentionsvermögen der Nieren für Glukose. R. 26, 87
- *— u. R. Brinkman, Das Retentionsvermögen der Nieren für Glukose. 25, 168
- — Hyperglukämie und Glukosurie. R. 26, 87
- *Hammarsten, O., Einige Bemerkungen über das Erbsenlegumin. 25, 168
- *Hamrick, D. L., Latente Wärme und Oberflächenenergie. 26, 226
- *Hannach, O., u. H. Böcker & Co., Das elektrische Auge. 26, 236
- Hansen, F., Vom Manualverfahren. R. 26, 190
- *Hantzsch, A., Zur Absorption und Konstitution der einfachsten Triphenylmethan- und Azo-Farbstoffe. 25, 162
- *Hanzlik, P. J., u. C. M. Weidenthal, Die Wirksamkeit thromboplastischer Mittel auf die Gerinnung von Plasma und Blut im Gase und ihre Beständigkeit. 26, 233
- *Harden, A., u. S. Silva, Das verschiedene Verhalten der antineuritischen und antiskorbutischen Faktoren gegen Adsorbenten. 25, 170
- Harder, E. C., Wabana-Eisenerze von Neufundland. R. 26, 220
- *— F., Das Berkefeldfilter. 26, 241
- R., Ueber die Bewegung der Nostocaceen. R. 26, 87
- *Hardy, W. B., Die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Glas. 26, 180
- *— Ein Problem des Vorganges der Schmierung [Geschmeidigmachen]. 26, 228
- *— u. J. K. Hardy, Eine Mitteilung über statische Reibung und die schmierenden Eigenschaften gewisser chemischer Substanzen. 26, 186
- *Hári, P., Ueber die Lichtabsorption neutraler Lösungen von Oxyhämoglobin. 26, 232
- *Harkins, W. D., u. F. W. Brown, Die Bestimmung der Oberflächenspannung (der freien Oberflächenenergie) und das Gewicht fallender Tropfen. Die Oberflächenspannung des Wassers und Benzols und ihre Ermittlung nach dem Verfahren der kapillaren Steighöhe. 26, 226
- *— F. E. Brown u. E. C. H. Davies, Die Struktur der Flüssigkeitsoberflächen usw. 25, 162
- *— u. H. H. King, Eine elektromagnetische Hypothese der Kinetik des heterogenen Gleichgewichts, die Struktur der Flüssigkeiten und die Kohäsion. 26, 181
- *Harkins, W. D., u. H. M. Paine, Zwischenionen und komplexe Ionen. Teil II. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Aktivität der Ionen in bivalenten Salzen. 26, 226
- *Harries, C., Ueber die wissenschaftlichen Grundlagen zur Erkenntnis von künstlichen Kautschukarten bei der technischen Kautschukanalyse. 25, 249
- C. D., Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. B. 26, 191
- *Harrison, W., Untersuchungen über Textilfasern. Reaktion von Natronlauge auf Baumwolle. 25, 250
- *— Kolloidchemie in der Textilindustrie. 26, 228
- Hart, R., Ein verbessertes Destillationsverfahren zur Bestimmung von Wasser in Seife. R. 26, 43
- *Hartmann, O., Ueber den Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Giftigkeit von Lösungen, 25, 168
- Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität von Katalysatoren. R. 25, 91
- Hartwich, C., u. B. Fischer, Hager's Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. B. 25, 95
- Hatschek, E., Eine Analyse der Theorie der Gele als Systeme zweier flüssiger Phasen. 25, *164, R. 213
- *— Eine Studie über die Formen, welche Tropfen und Wirbel einer gelatinierenden Flüssigkeit in verschiedenen koagulierenden Lösungen annehmen. 26, 228
- *— Die Viskosität und Hydratation von kolloiden Lösungen. 25, 164
- Hauck, L., Die Bedeutung der Sachs-Georgi'schen Ausflockungsmethode für die Serodiagnose der Syphilis. 26, R. 222, *233
- *Haupt, H., Die Auflockerung des Brotes und die Bestimmung des Lockerungsgrades. 25, 167, *252
- Hauser, O., u. H. Herzfeld, Ueber die basischen Zirkonsulfate usw. R. 26, 41
- *— — Ueber kristallisierte Substanzen mit kolloiden Eigenschaften. Ueber die basischen Zirkonsulfate und den molekularen Zustand des Zirkonsulfats in wässriger Lösung. 26, 228
- Hausmann, W., Ueber die Verwendung von Blutagarplatten bei Bestrahlungsversuchen. R. 25, 174
- *Häussler, E. P., Ueber den Begriff der Reinheit bei Enzymen usw. 25, 168
- *Hawley, L. F., u. O. C. Ralston, Flotationsversuche mit Hartholzzerölen. 26, 185
- *Hayduck, F., Die Arbeiten der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. 26, 186
- Hayes, A. O., Wabana-Eisenerze von Neufundland. R. 26, 220
- *Haynes, D., Die Gelatinierung des Pektins in Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden. 25, 164
- *Hazen, H. L., Eine Anleitung für Flotationsversuche. 26, 185
- Hebbeler, K., Die sog. Quellungserscheinungen der Kieselsäure. 25, *164, R. 255
- Hedvall, J. A., Ueber die Zersetzung von Bariumsuperoxyd usw. R. 26, 223
- *Heermann, P., Verhalten von Baumwolle verschiedener Reinigungsgrade zu Lösungen von Metallsalzen. 26, 186, 238
- *Heiduschka, A., Ueber die Rapp'sche Alkaloidbestimmungsmethode. 25, 252
- Seifenersatz. R. 25, 142
- *Heimrod, A., u. D. Egbert, Der Cottrellprozeß in der Schwefelsäureindustrie. 26, 187
- Heinrich, M., Größenverhältnis zwischen Klee- und Seidesamen in trockenem und gequollenem Zustand. R. 26, 87

- *Heintz, L., Ueber den Einfluß verschiedener Mineralsalze auf die Bruchbildung beim Hopfenkochen. 26, 239
- *Heißluftspritzverzinkung, die. 26, 235
- Heller, H., Einiges über Liesegang'sche Ringe. 26, R. 83, *228
- L., Beiträge zur Chemie der Wassermann'schen Reaktion. 25, *170; 26, R. 46
- *Hembd, K., Absatzversuche mit Kartoffelstärke. 26, 238
- *Hemsalech, G. A., Bemerkung zu Fox Talbot's Methode zur Gewinnung gefärbter Flammen von großer Intensität. 25, 161
- *Henderson, L. J., u. E. J. Cohn, Ueber die Quellung von Eiweißkolloiden. 25, 164
- *Henkel, Ton als Ersatzmittel für Seife. 25, *251; 26, R. 95
- *Henry, Y., u. P. Ammann, Beitrag zum Studium von *Funtumia elastica* an Ort und Stelle. Der Milchsäure und seine Koagulation. 26, 237
- *Henseval, M., Ueber die Ultrafiltration des Antidiphtherieserums. 26, 184
- *— Ueber die Verteilung des Serumalbumins und des Serumglobulins in wässrigen Lösungen. 26, 182
- *— Ueber die spezifische Wirkung des Euglobulins des Serums Geimpfter und über die Wirkung des Impfglobulins auf den Geimpften. Adsorption des Virus durch das normale Euglobulin. 26, 233
- *Herlant, M., Periodische Aenderungen der Permeabilität beim befruchteten Ei. 25, 168
- *— Wirkung der Salze des Meerwassers auf die Durchgängigkeit des befruchteten Eies. 25, 169
- Ueber einige Faktoren der Giftwirkung von Salzlösungen. 25, *169; 26, R. 87
- Einfluß der Meerwassersalze auf die Permeabilität des befruchteten Eies. R. 26, 87
- *Herrera, A. L., Ueber die Pseudoorganismen aus Kalziumfluorsilikaten. 26, 184
- *Herrmann, F., Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrot. 26, 240
- *Hertter, W., u. A. Fornet, Systematische Studien über das Schimmeln des Brotes. 25, 252
- Hertwig, Th., Wolfram und Molybdänfarben. R. 26, 189
- *Herz, W., Ueber Oberflächenspannungen usw. 26, 181
- *— Bericht über die Fortschritte der physikalischen Chemie im Jahre 1919. 26, 228
- Herzberg, W., Leimschwache Papiere und Kriegstinte. R. 25, 142
- *Herzfeld, A., Filterpressen-Arbeit. 25, 253
- E., Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. R. 25, 92, 93
- u. R. Klinger, Zur Biochemie der Oxydationen, Zellatmung usw. R. 26, 87
- Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Art-spezifischer Bau des Eiweißes. R. 26, 221
- Chemie der luetischen Serumreaktionen. 25, *170; 26, R. 87
- *— Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. V. 25, 164.
- *— Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VI. Zur Biochemie der Oxydationen. (Zellatmung; Oxydationsfermente; zur Theorie der Narkose.) 26, 234
- Ueber „lösliche und unlösliche“ Kolloide. R. 25, 92
- Zur Funktion der Schilddrüse. R. 25, 93
- Herzfeld, E., u. R. Klinger, Die Muskelkontraktion. R. 26, 88
- — Zur Frage der Jodbindung in der Schilddrüse. R. 26, 87
- *— Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Ueber den artspezifischen Bau des Eiweißes. 26, 228
- *— Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. VII. Die Muskelkontraktion. R. 26, 88
- *— Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Ueber den artspezifischen Bau des Eiweißes. R. 26, 221
- *— Zur Chemie des Blutfarbstoffes. 26, 232
- *Hesse, R., Holzschleifen. Betrachtungen über rationale Schleifereibetriebe. 26, 238
- *Heubner, W., Die „physikalische Theorie“ der pharmakologischen Wirkungen. Bemerkungen zu J. Traube's Abhandlung. 26, 234
- u. P. Rona, Ueber den Kalkgehalt des Blutes bei kalkbehandelten Katzen. R. 26, 88
- *Heuser, E., u. A. Haug, Ueber die Natur der Zellulose aus Getreidestroh. 25, 250
- *Hervé, A., Zellulose und Nitrozellulosen. 25, 250
- *Hevesy, G. v., Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger. 25, 164
- Ueber elektrolytische und kolloide Lösungen von Radio-Elementen. 25, *164; 26, R. 41
- *Hey, H., Notizen über Reinigen und Färben mit flüchtigen Lösungsmitteln. 26, 236
- *Hildebrand, J. H., Löslichkeit und innerer Druck. 25, 162
- *— Löslichkeit. III. Relative Werte innerer Drucke und ihre praktische Anwendung. 26, 226
- *Hildenbrandt, G., Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen. 26, 238
- Hilden u. Ratcliffe, Studien über die Oxydation des Leinöls. R. 25, 176
- *Hillen, G. H., Arbeiten über Kautschuk und Gutta-percha. Bericht 1916—1918. 26, 237
- *Hirazuka, E., Die Bildung des Seidenfadens. 26, 186
- *Hirsch, P., Fermentstudien. 25, 169
- *— Immunochemische Studien. III. K. Langenstraß, Untersuchungen über spezifische Niederschläge mittelst des Interferometers. 26, 234
- *Hissink, D. J., Ueber pseudo-unregelmäßige Reihen bei einer Bodensuspension. 25, 164
- Beitrag zur Kenntnis der Bodenadsorption. 25, *167; 26, R. 44
- *— Adsorptiv ungesättigte Bodenarten. Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen im Boden. Ueber die Bindungsstärke des Erdbodens für adsorptiv gebundene Basen. V. Einiges über die Bedeutung des Adsorptionsvermögens des Bodens für die Praxis. 26, 231
- *Hixson, W., u. E. Hands, Einige Beziehungen zwischen Ueberhitzung und gewissen Eigenschaften von Asphalt. 25, 251
- Hnatek, G., Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. R. 26, 190
- Hodgson, M. B., Die physikalischen Kennzeichen des Elementarkorns einer photographischen Platte. R. 26, 47
- *Höber, R., Zur Theorie der Narkose. 25, 169
- *Hönig, F., Beiträge zur Kenntnis der hygroskopischen Eigenschaften der Textilfasern unter Berücksichtigung der Entwicklung der Trockenapparate, -verfahren und -anstalten. 26, 238
- *— M., Untersuchungen über Lignin. 25, 250
- *Hoeßlin, R. v., Verfahren zum Verhindern oder Beseitigen der Schaumbildung, insbesondere bei der Lufthefefabrikation. 26, 240

- *Hoffmann, J. F., Ueber die Selbsterhitzung von Getreide und anderen Nährstoffen. 25, 252
- *— W., Die Herstellung von Gärungssäure, Milch-, Butter- und Zitronensäure. 25, 252
- Hofmann, K. A., u. R. Ebert, Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen usw. R. 25, 214
- *Hofsaß, M., Ueber einen eigenartigen Fall rhythmischer Kristallordnung. 26, 226
- *Holde, D., Graphit als ölersparendes Mittel zur Maschinenschmierung. 25, 251
- Zur Benutzung von Graphit als Schmiermittel. R. 26, 95
- Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette usw. B. 25, 96
- *— Zur Zähigkeitsbestimmung viskoser Flüssigkeiten. 26, 182
- Holmes, H. N., Bildung von Kristallen in Gelen. R. 25, 213
- Versuche über rhythmische Bänderung. R. 26, 83
- *— Untersuchung der Laterite von Portugiesisch-Ostafrika 26, 231
- *— u. R. Arnold, Die Peptisation von Ferriarsenat und -phosphat und die Bildung ihrer Gele. 25, 164
- *— Versuche über periodische Fällungen. 25, 164
- *— u. P. H. Fall, Der Einfluß des Alters auf die Peptisierung von Ferriarsenat. Gele durch langsame Neutralisierung. 26, 228
- *— , W. E. Kaufmann u. H. O. Nicholas, Die Vibration und Synerese von Kieselsäuregele. 26, 228
- — Die Vibration und Syneresis von Kieselsäuregele. R. 26, 141
- *Homer, A., Ueber den Einfluß der Hitzegerinnung von Pseudoglobulin und Albumin auf die Natur der Proteine. 25, 170
- *— Ueber die Konzentration antitoxischer Sera durch Aussalzen der denaturierten Serumweißkörper durch Natriumchlorid. 25, 170
- *— Refraktometrie und ihre Anwendung in der technischen Analyse. 26, 182
- *— Ein Vergleich zwischen der Fällung antitoxischer Seren durch Natriumsulfat und durch Ammoniumsulfat. 26, 234
- *Hommel, W., Die Verarbeitung komplexer Erze und Hüttenprodukte. 26, 235
- Hooker, O., u. H. Fischer, Ueber die Quellung und „Lösung“ von Aleuron. O. 26, 49
- *Hopfgartner, K., Die Ueberführungszahl des Chromiions in violetten Chloridlösungen. 25, 162; 26, 226
- *Horváth, B. v., Ueber den Gehalt der Böden an amorpher Kieselsäure. 25, 167
- Hottenroth, V., Bestimmung des Reifegrades der Viskose. R. 26, 95
- Houben, J., u. A. Pfau, Katalytische Hydrierung von Oxy- und Aminobenzoesäure. R. 25, 214
- *Howe, H. M., Das Kornwachstum im Stahl. 25, 247
- *Howell, H., Struktur von Fibrinogen und Theorien der Gelbildung. 25, 164
- *Hübener, G., Versuche zur analytischen Bestimmung von synthetischem Kautschuk. 26, 237
- Hüttig, G. F., Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oxy- und Dioxyanthrachinone hinsichtlich ihres Beizvermögens. R. 25, 255
- *Hulett, G. A., E. Mack u. P. Smyth, Der Feuchtigkeitsgehalt einiger typischer Kohlen. 25, 167
- Hunt, W. F., Der Ursprung der Schwefellager von Sizilien. R. 26, 220
- Huse, K., Das photographische Auflösungsvermögen. R. 26, 47
- *Hutin, A., Der brauchbarste Vulkanisationsbeschleuniger. 25, 249
- *Ibo1. 25, 252
- Incze, G., Das gelbe Quecksilberoxyd als Grundsubstanz der Alkalimetrie. R. 25, 214
- *Ingle, H., u. A. Woodmansey, Polymerisiertes und oxydiertes Leinöl. 26, 186
- Ishizaka, N., Ueber die hämolytische Wirkung von Terpenen. R. 26, 89
- Issekutz, B. v., Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Kapillarakktivität der Narkotika. 25, R. 94, *169
- *— Narkose und Sauerstoffkonzentration. 25, 169
- *Jablczynski, K., Ueber die Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen. I. u. II. 25, 162
- *Jacoby, M., Ueber den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. 25, 164; 26, 232
- Ueber Bakterienkatalyse. II. 25, *169; 26, R. 89
- C., Beeinflussung der Veratrinwirkung durch Chlorkalzium. R. 25, 218
- *Jaeger, F. M., Ueber die Temperaturabhängigkeit der molekularen freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten von minus 80 bis plus 1650° C. 25, 162
- *— Die genaue Bestimmung der Oberflächenspannungen, des spezifischen Gewichtes und der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bei sehr hohen Temperaturen. 26, 226
- Jahnel, Ueber die Spirochaeta pallida bei progressiver Paralyse. R. 25, 144
- Jahson-Blohm, G., Ueber den Einfluß von Cholesterin auf die Hämolysen. R. 26, 89
- Jansen, W. H., Blutbefunde bei der Oedemkrankheit. R. 26, 89
- Jastrowitz, H., Ueber die biologische Wirkung des Thoriums. 26, R. 89, *232
- *Jeffries, Z., Kornwachstum in Metallen. 25, 247
- Die amorphe Metallhypothese und äquikohäsive Temperaturen. R. 25, 141
- *— Metalle und Legierungen vom kolloidchemischen Standpunkt. 26, 185
- *— Wirkung der Temperatur, der Deformation und der Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle. 26, 235
- *Jenett, M., u. M. List, Cellon und Cellonlacke in der Technik. 25, 250
- *Jentzsch, F., Einlichtstarker Monochromator. 26, 230
- *Jermstad, A., u. A. Gaule, Ueber das Verhalten des Zinns gegen destilliertes Wasser und wässrige medikamentöse Lösungen. 26, 186
- *Jirsa, Fr., Ueber die Disgregation der Oxydationsprodukte auf Silberanoden in alkalischem Medium. 26, 227
- *Johansson, D., Zur Kenntnis der Abietinsäure. 25, 251
- *John, W., Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft. 25, 161
- *Johns, C. O., A. J. Finks u. C. E. F. Gersdorff, Globulin der Kokosnuß. 26, 184
- *— C., Ueber den festen und flüssigen Zustand des Stahls. 26, 235
- Jolly, J., Histologische Vorgänge bei der Blutgerinnung. R. 26, 89
- *Jones, A. H., Flotation auf den Belmont Surf Inlet-Gruben. 25, 247
- Jonge, J. A. de, Die Aktivierung der pankreatischen Lipase durch die Cholate. R. 26, 89

- Jötten, K. W., Selbstbereitung von einwandfreiem Trinkwasser im Felde. R. 26, 224
- *Junehomme, P. F., Flotation und Retortenbehandlung von Schwefel. 26, 185
- *Jung, G., Versuche über Quellung und Entquellung von Fleisch einiger Haustiere. 25, 252
- *Junk, A., Herstellung haltbarer Stärke- und Oxalsäurelösungen mit metallischem Quecksilber. 25, 166
- Jüptner, H. v., Die Festigkeitseigenschaften der Metalle usw. B. 26, 224
- *Kafka, V., Zur Liquordiagnostik der infektiösen nichtluetischen Meningitis. 26, 234
- *Kalning, H., Die Bestimmung der sauren Bestandteile im Sauerteig. 25, 252
- *— Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrote. 26, 186
- *— Die Ermittlung des Säuregrades in Mehl und Brot. 26, 240
- *— u. A. Schleimer, Vergleichende Zucker- und Dextrinbestimmungen im Mehl, Teig und Gebäck. 26, 240
- *Kalshoven jr., H., Korn in Melassen. 26, 240
- *Kappen, H., Zu den Ursachen der Azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden. 25, 167
- *— u. M. Zapfe, Die Azidität der Pflanzensäfte unter dem Einfluß einer Kalkdüngung. 26, 183
- *Karaoglanow, Z., Die Fällungsdauer als Faktor bei der Gewichtsanalyse. I. u. II. 25, 166
- *Kasperowicz, W., Ueber das Schmelzen von Metallen mit Heißblut. 25, 247
- Kassner, G., Beitrag zur Kenntnis der Diffusion der Gase. R. 26, 40
- Katayama, S., Neue Versuche über die quantitative Absorption von Staub durch Versuchstiere. R. 26, 92
- Katz, G., Ueber den Einfluß der Narkotika auf die Durchlässigkeit von Blutkörperchen für Traubenzucker und Harnstoff. R. 26, 89
- Kaufmann, W. v., u. A. Lewite, Ueber die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin usw. 25, 164; 26, R. 41, *228
- *Kausch, O., Die während des Krieges bekannt gewordenen patentierten Verfahren zur synthetischen Herstellung von Kautschuk. 25, 249
- *Kautschukpflanzen u. Kautschukgewinnung. Ueber Latex-Koagulation. 26, 237
- *Keeler, R. B., Einfluß wechselseitiger Mengen Kieselsäure und Tonerde auf Terrakottaglasur. 25, 248
- *Kegel, K., Die Fallbeschleunigung der Körper in Flüssigkeiten. 26, 225
- Keller, R., Die elektrische Charakteristik der Farbstoffkolloide. O. 25, 60; 26, 173
- *Kempff, H., Ueber die alkalische Aufschließung des Besenginsters zur Gewinnung spinnfähiger Faserbündel. 26, 238
- *Kendall, J., E. Booge u. C. Andrews, Die Bildung von Additionsverbindungen in wässrigen Lösungen. Der Mechanismus des Ionisationsvorganges. 25, 162
- *— u. P. Monroe, Die Viskosität der Flüssigkeiten. II. u. III. 25, 162
- Kende, S., Die Wirkung der Seifen auf den fermentativen Abbau der Stärke und des Glykogens. R. 26, 89
- *Kerb, J., Ueber eine Verbindung der Stärke mit Phosphorsäure. 26, 227
- Kern, L., Erhöhung der Entfärbungskraft von Bleicherde. R. 25, 143
- Kestner, O., Isovisköse physiologische Kochsalzlösung. 26, R. 222, *234
- Kieser, K., Die Tonung mit Selen- und Tellurverbindungen. R. 25, 175
- *— Die Messung des Glanzes photographischer Papiere. 26, 236
- *Kill, W., Ueber die Herstellung hochporöser und säurebeständiger Filtersteine. 25, 248
- *Killig, F., Die Wärmeerscheinungen beim Abbinden von Portlandzement. Normalbinder-Schnellbinder-Umschläger. 26, 235
- *Kindscher, E., Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1917. 25, 163
- *King, A. H., Die Entharzung von Kautschuk. 26, 237
- *— G., Der Dispersitätsgrad der Kolloide und seine Bestimmung. 26, 229
- *— P. E., Der gegenwärtige Stand der Entwicklung der Farbtheorie mit besonderer Berücksichtigung kolloider und elektrischer Hypothesen und der dazu führenden Erscheinungen. 26, 236
- *Kiplinger, C. C., Ein einfaches Ultramikroskop. 25, 166
- Kirchhof, F., Zur Frage der Heißvulkanisation des Kautschuks. O. 26, 168
- *Kirkpatrick, F. A., H. C. Arnold u. C. F. Geiger, Ein Versuch zu einem für plastische Tonkörper geeigneten Emaille. 25, 248
- *Kisskalt, K., Die Ursachen der Wirkung von Sandfiltern. 25, 253
- *Kjöllnerfeldt, M., Beitrag zur Kenntnis des Benzidins als Chromogen bei biologischen Oxydationsreaktionen. 25, 169
- *Kleiber, J., Zur Messung der Adhäsion. 25, 161
- *Klein, A. A., Die Konstitution und Hydratation des Portlandzementes. 25, 248
- *Kleiner, J. S., Der Gang der Dialyse des Blutzuckers beim experimentellen Diabetes. 25, 170
- Kleinmann, H., Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure. R. 26, 142
- *Kleinschmidt, A., Untersuchung über die Metazinn- säure und ihre Verbindungen. 25, 164
- *Klinefelter, T. A., Physikalische Eigenschaften einiger blauer Fettöne. 25, 248
- Klinger, H., Studien über Hämphilie. R. 26, 89
- R., Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. R. 25, 92
- Ueber den angeblichen Antagonismus von Schilddrüse und Milz. R. 26, 89
- *— Ueber die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier. 26, 232
- Klose, H., Neuere Thymusforschungen und ihre Bedeutung für die Kinderheilkunde. R. 25, 174
- *Knaffl-Lenz, E. v., Ueber die kolloidchemischen Vorgänge bei der Hämolysen. 25, 170
- *— Beitrag zur Theorie der Narkose. 25, 170
- *Knecht, E., u. E. Hibbert, Die Absorption von Farbstoffen durch Kohle und Kieselerde. 25, 164
- *Kober, Ph. A., Technische Anwendungen der Nephelometrie. 25, 166, R. 215
- *— Eine neue Form des Ultrafilters. 25, 166
- *Kobert, R., Ueber kieselsäurehaltige Heilmittel bei Tuberkulose. 25, 170
- Koelsch, Gewerbehygienische Uebersicht. R. 25, 174
- König, E., Eine neue Methode der Sensibilisierung. R. 26, 47
- W., Der Streit um das Elektron. R. 25, 90
- *— Ueber das Mitschwingen kleinerer Körper in Schallwellen. 25, 161
- *Körber, F., Ueber die Entstehung der Kristallstruktur bei den Metallen. 25, 247

- *Koetschau, R., Die Zerstörung und Vermeidung von Mineralölemulsionen. 25, 253
- *Koettgen, P., Zur Methodik der physikalischen Bodenanalyse. 26, 183
- Kohler, R., Einfluß absorbierbarer Stoffe auf den Ausfall der Harnsäure und ihrer Salze aus übersättigter Lösung. R. 26, 221
- *Kohlschütter, V., Nebel, Rauch und Staub. 25, 163
- *— Ueber disperses Aluminiumhydroxyd. I. 25, 164
- *— Ueber den graphitischen Kohlenstoff. 25, 164
- *— u. P. Haenni, Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. 26, R. 41, *229
- *— u. E. Vuilleumier, Ueber Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung. 25, *247; 26, R. 188
- *— u. G. Walther, Zur Kenntnis des Kalkmörtels. Ueber Auflösung und Kolloidisierung fester Stoffe. Ueber Entladungselektrolyse. Zur Kenntnis der elektrischen Kolloidsynthesen. 26, 229
- Kohnstein, B., Tätigkeitsbericht der Versuchsanstalt für Lederindustrie an der K. K. Staatsgewerbeschule zu Wien XVII. Das Jahr 1915/16. R. 25, 255
- Kolbe, E. A., Ueber die Verwertung der in gewissen Mineralölpunkten enthaltenen Naphthensäuren. R. 25, 143
- *Kolle, W., u. R. Ritz, Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Silbers und seiner Verbindungen auf die Kaninchensyphilis, mit besonderer Berücksichtigung des Silbersalvarsans. Weitere Mitteilungen über Silbersalvarsan. 26, 234
- *Kolthoff, J. M., Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Dissoziationskonstanten der Indikatoren. 25, 162
- *— Gebrauch u. Beurteilung von Adsorbentien. 25, 164
- *— Ueber die Titration der Chloride nach Volhard. 25, 166
- u. H. Vogelenzang, Die gewichtsanalytische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat. R. 26, 43
- *Konstantinowsky, D., Submikroskopische Experimentalphysik. [Bericht über die Ehrenhaft'schen Arbeiten aus der Physik des Milliontelzentimeters.] 26, 228
- *Kopaczewski, W., Die Unterdrückung des „anaphylatoxischen“ Shocks. 26, 184
- *— Die Rolle der physikalischen Phänomene bei der Entstehung des „anaphylatoxischen“ Shocks. 26, 234
- Korselt, J., Die variablen Absättigungselemente der Atome. B. 26, 96
- *Kosmann, B., Gipsbrei aus Magnesiazement. 25, 248
- *Krais, P., Weitere Versuche über die Zerreißfestigkeit von Fasern und Fäden, insbesondere aus Kunstseide und Stapelfaser. 26, 238
- *— u. P. Waentig, Ueber die Ursache der sogenannten Allwördenschen Reaktion. 26, 238
- *Kratz, G. D., u. A. H. Flower, Die Vulkanisation von Kautschuk bei konstanter Temperatur usw. 26, 185
- *— — Wirkung gewisser Beschleuniger auf die Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk. 26, 237
- *Kraus, A., Ueber verseifte Schmiermittel [konsistente Maschinenfette]. 26, 239
- *Krause, B., Eine Verschiebung im Mischungsverhältnis Albumin-Globulin im Blutserum von Dementia praecox-Patienten. 25, 170
- *— E., u. R. Becker, Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stannoverbindungen und die Gewinnung von Hexaaryl-distannanen. 26, 227
- Kreiten, J., Einfluß der Mehlfeinheit auf Portlandzement. R. 25, 141
- *Krieger, B., Trockner und nasser Sand. 26, 185
- *Krömer, K., Zur Feinheitsbestimmung des Weinbergschwefels. 26, 230
- Krok, G., Zur Kenntnis des Blutzuckers. R. 26, 89
- *Kron, R., Mischbrennstoffe aus Kohlenstaub und Brennölen. 26, 239
- Kropf, F., Zur Kenntnis des latenten Lichtbildes. R. 26, 190
- *— Lichtempfindlichkeit isomerer Silbersalze organischer Säuren. Entwicklungsbilder und Farbenempfindlichkeit verschiedener Silbersalze. 26, 236
- *Krüche, A., Die Herstellung medizinischer Verbandwatte aus Hopfenreben. 26, 240
- *Krumhaar, H., Die Flockung der Hefe und ihre Beeinflussung. 25, 251
- Krulyt, H. R., Zur Kenntnis des Flockungsvorganges. O. 25, 1
- *— Ueber das kritische Potential. 26, 182, 227
- *— u. H. G. Adriani, Ueber unregelmäßige Reihen. 26, 182, 229
- *— u. A. E. van Arkel, Ueber den Zusammenhang zwischen Grenzwert und Konzentration bei Goldsolen. 26, 182, 229
- *Kühl, H., Ueber Magnesium-, Kalk- und Tonerdesalze in der Waschmittelfabrikation. 25, R. 143; 26, 186
- *— Neue Mörtelstoffe. 25, 248
- *Kühn, A., Zur Behandlung der Lungentuberkulose mit Kieselsäure. 25, 170
- *— Kieselsäure und Tuberkulose. 26, 184, 234
- Ph., u. E. Ebeling, Untersuchungen über die Paraagglutination. R. 26, 89
- *Küster, E., Ueber Vitalfärbung der Pflanzenzellen. I. 25, 169
- *— W., Ueber den Einfluß des Alterns auf den Blutfarbstoff. 26, 182
- Kunz-Krause, H., Ueber den mydriatischen Wirkungsgrenzwert — „Die My-Zahl“ des Atropins usw. O. 25, 136
- Ueber das Verhalten von Harnstoff zu Wasserstoff-superoxyd usw. O. 25, 240
- *— Ueber die Beständigkeit bzw. Haltbarkeit von Kohlenoxydhämoglobininlösungen usw. 25, 252
- Kylin, H., Die Chromatophorenfarbstoffe der Pflanzen. R. 26, 89
- *Kyrle, J., R. Brandt u. F. Mras, Ueber die Goldsolreaktion im Liquor Syphilitischer, ihr Verhalten zu anderen Liquorreaktionen und ihre klinische Brauchbarkeit und Bedeutung. 26, 234
- *Laaser, G., Einiges über die Stapelfaser. 26, 238
- *Laboratoire de Delft, Analysen- und Bestimmungsmethoden des Laboratoriums zu Delft. 26, 185
- *— Die Viskosität von Kautschuklösungen. 26, 237
- *Lach, B., Ueber die Reinigung von Fettstoffen und Ölen. 26, 239
- *Lachs, H., Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien. IV. 25, 164
- *— Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Körper. 25, 164
- Lämmermann, W., Zur Technik des Bromöldrucks. R. 25, 175
- *Laing, M. E., Der Zustand von Kaliumoleat und Oelsäure in trockenem Alkohol. 26, 229
- *Lajbl, Ueber Absorption und Entfärbung durch Knochenkohle, ihre Wirkung und Wiederbelebung. 26, 182, 183
- Landsteiner, K., Ueber die Bedeutung der Proteinkomponente bei den Präzipitinreaktionen der Azo-proteine. R. 26, 92

- *Lange, C., Ueber Jod-Stärkereaktion und Verwendung für kolorimetrische Eiweißbestimmung bei Immunitätsprozessen. 26, R. 43, *234
- Die Bedeutung der Salze für die spezifische Agglutination. R. 26, 90
- *Langkammerer, H., Beiträge zur Einführung der Ackermann'schen Refraktionszahl in den Rahmen der älteren Milchuntersuchungsmethoden. 26, 240
- *Langmuir, J., Die Konstitution und die fundamentalen Eigenschaften der festen und flüssigen Körper. 25, 161
- *— Adsorption von Gasen an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin. 26, 181
- *Lantos, E., Das Gefrieren von Mineralölen. 26, 239
- *Larmor, J., Prinzip der molekularen Zerstreuung der Strahlung. 26, 180
- *Laski, G., Größenbestimmung submikroskopischer Partikel aus optischen und mechanischen Effekten. 25, 164
- Anwendung der Grundempfindungstheorie zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel. 25, *165, R. 172
- *Laue, M. v., Glühelatronen. 25, 161
- *Lauffmann, R., Neuere Gerbstoffbestimmungsverfahren usw. 25, 249
- *Launoy, L., Ueber die Giftigkeit der Arsenverbindungen und des kolloidalen Arsens. 25, 170
- *Laurie, A. P., u. C. Ranken, Untersuchung über die Imbibition verschiedener Derivate des Schellacks. 25, 165
- *Lawson, R. W., Die Zerstäubung von Metallen durch α - und β -Strahlen. 26, 225
- *Leblond, E., Der Solzustand in seinen Beziehungen zur funktionellen Tätigkeit des Protoplasmas. 26, 232
- Le Chatelier, H., Kristalloide und Kolloide in der Zementtheorie. 25, *248, R. 255; 26, R. 189
- *— Das Härten von Stahl. 26, 235
- u. B. Bogitch, Ueber die Heterogenität des Stahls. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs nach Eggertz. 25, *247; 26, *235
- u. E. L. Dupuy, Ueber die Heterogenität der Stähle. 25, *247; 26, *235
- *Le Clerc, J. A., H. L. Weßling, L. H. Bailey u. W. O. Gordon, Die Zusammensetzung und Backfähigkeit der verschieden feingemahlten Anteile eines Mehles. 26, 240
- *Ledent, R., Beitrag zum Studium des Milchserums. 26, 240
- *Legg, A. T., Herstellung von Kieselsäuregallerte für bakteriologische Nährböden. 26, 183
- *Lehmann, O., Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenanthren-3- oder 6-sulfosäurehydrate. 25, 162
- *— Zur Hydrodynamik schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten. 25, 162
- *— Ueber die Ionenwanderung in den flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat. 25, 162
- *— Die Hauptsätze der Lehre von den flüssigen Kristallen. 25, 162
- *— Ueber die Beziehungen zwischen mechanischer und chemischer Verdrehung der Struktur flüssiger Kristalle. 26, 226
- *— Die Lehre von den flüssigen Kristallen und ihre Beziehung zu den Problemen der Biologie. 26, 228
- *— R., Ueber die Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Lipide. 26, 229
- *Leighton, A., Die Adsorption von Säure durch Zellulose. 25, 165
- *Leimdörfer, J., Das Schäumen der Seife. 26, 186, 229
- *Leinveber, A., Ueber Zellgarne. 25, 250
- *Leitmeier, H., Ueber das Verhalten einiger Alkalialuminosilikate bei hohen Temperaturen. 25, 162
- *— u. M. Goldschlag, Xanthosiderit von Schendlegg. 26, 231
- *Lemmermann, O., u. A. Einecke, Die Wirkung eines verschiedenen Verhältnisses von Kalk zu Magnesia auf das Pflanzenwachstum. 25, 169
- *Lemon, H. B., Aenderungen in den Adsorptionswerten der Luft durch Kokosnußkohle, die auf die Wirkung der Hitze zurückzuführen sind. 26, 227
- *— u. K. Blodgett, Die relative Adsorption von Sauerstoff-Stickstoffgemischen durch Kokosnußkohle. 26, 227
- *Lenher, V., u. M. V. R. Buell, Einige Untersuchungen über Seifenlösungen. 25, 251
- *— u. H. B. Merrill, Die Löslichkeit der Kieselsäure. 25, 165
- *Lennox, L. W., Zerkleinerungswiderstand verschiedener Erze. 26, 235
- *Leo, H., u. E. Rimbach, Ueber die Wasserlöslichkeit des Kamphers. 26, 240
- Lepehne, G., Milz und Leber. R. 26, 90
- *Lépine, R., Ueber die Herstellung von Brot ohne Mahlung. 26, 240
- *Leprince, M., u. R. Lecoq, Mehle, Brot und Teigwaren im Kriege. 25, 252
- *Leulier, A., Herstellung von löslicher Stärke. 26, 182
- *Levene, A., u. J. López-Suárez, Mucine und Mucoide. 25, 162
- *Levi, G., Betrachtungen über die physikalische Konstitution des Zytoplasmas auf Grund neuer morphologischer Befunde über die in vitro gezeigten Zellen. 26, 232
- *Lewis, Mc C., Die technischen Anwendungen der Kapillar- und Elektrokapillarchemie. 25, 163
- *— N., M. Randall u. F. Russell v. Bichowsky, Eine vorläufige Untersuchung reversibler Reaktionen von Schwefelverbindungen. 25, 162
- *— S. J., Die Fluoreszenz der Zellulose und ihre Abkömmlinge. 26, 238
- *— W. C., Eigenschaften des kolloiden Zustandes und seine industrielle Verwertung. Die elektrische Auffassung des kolloiden Zustandes. 26, 229
- Lichtwitz, L., Ueber die Bildung der Harn- und Gallensteine. R. 25, 218
- Liebermann, L. v., Selektionshypothese. R. 26, 90
- Liesegang, R. Ed., Ersatz des Kanadabalsams bei histologischen Präparaten. R. 25, 144, *166
- Farbig entwickelte Chlorsilberdrucke. 25, *248, R. 175
- Thiosinamin als Fixiermittel. R. 25, 175
- Grundlagen einer neuen Art der Photographie? R. 26, 47
- Rätsel der physikalischen Entwicklung. R. 26, 47
- Die Verteilung des Silbers im Negativ. R. 26, 190
- *— Ueber horizontal gebänderte Achate. 26, 183
- Ein photographisches Verfahren zur Erkennung von Schriftfälschungen. R. 26, 223
- *— Kohle für Adsorptionszwecke. Fortschritte in den Jahren 1914—1919. Die Verflüssigung von Gelatine und Agar durch Kalksalze. 26, 229
- *— Die Herstellung einiger kautschukfreier Heftpflaster. 26, 240
- *— u. A. Abelmann, Kieselsäure als Salbengrundlage. 26, 187
- Lifschitz, J., u. Beck, G., Zur Optik disperser Systeme. 26, O. 10, 58

- *Lillie, R. S., G. H. A. Clowes u. R. Chambers, Ueber das Eindringen von Dichloräthylsulfid (Senf-gas) in Meeresorganismen und den Mechanismus seiner zerstörenden Wirkung auf das Protoplasma. 26, 232
- *Lindet, L., Der Verlust bei der alkoholischen Gärung. 25, 251
- Lindgren, W., Vorgänge der Mineralisation und Anreicherung im Tintic-Minendistrikt. R. 26, 220
- *Lindig, P., Das Kasein als Heilmittel. Ein Beitrag zur Frage nach dem Wesen und dem wirksamen Faktor der Milchtherapie. 26, 234
- *Lindner, P., Die Trübung der Dünnbieren durch Hefen und Bakterien nach dem Karbonisieren mit sauerstoffhaltiger Kohlensäure. 25, 251
- *Lockemann, G., Beiträge zur Biologie der Tuberkelbazillen. III. 25, 170
- *Loeb, J., Ionisierung der Eiweißstoffe und antagonistische Salzwirkung. 25, 165
- Der stöchiometrische Charakter der Wirkung von Neutralsalzen auf die Quellung von Gelatine. I. 25, 165
- Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Zähigkeit von Gelatinelösungen. 25, 165
- Der Einfluß von Neutralsalzen, Basen und Säuren auf die Fällbarkeit von Gelatine durch Alkohol. 25, 165
- Der Einfluß von Elektrolyten auf den osmotischen Druck von Gelatinelösungen. 25, 165
- Löffler, G., Kollargol bei Paratyphus. R. 25, 218
- W., u. K. Spiro, Milieu und Arzneiwirkung. O. 26, 27
- Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen. 26, 181
- *Löfmann, N., Untersuchung über die Hydrolyse einiger Metallazetate. 26, 181
- Löhner, L., Ueber keimfreie Höfe und Randwulstbildungen* als biologische Folgen oligodynamischer Metallwirkungen. 26, R. 222, *232
- *Loewe, S., Pharmakologische Grundlagen für die Kolchikumtherapie der Gicht. 26, 234
- Löwenstein, E., u. W. Kasian, Weitere Untersuchungen über die Chinniausscheidung im Kaninchenharn. R. 26, 222
- Loewenthal, Else, Ueber Perjodsäure und Perjodate. O. 25, 53
- *Lo Priore, G., Ueber einige neue Verfahren, den Ausmahlungsgrad der Mehle zu bestimmen. 25, 252
- *Lord, E. C. E., Ultramikroskopische Untersuchung disperser Kolloide im bituminösen Straßenbaumaterial. 26, 186
- *Lorenz, R., Raumerfüllung und Beweglichkeit einwertiger organischer Kationen. 26, 227
- Ludwik, P., Ueber die Aenderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temperatur. R. 26, 46
- Ueber die Aenderung der Metalle durch Kaltreckung und Legierung. 26, 185
- Lüdecke, E., Schuhcremes und Bohnermassen. B. 25, 47
- Lüers, H., Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. O. 25, 82, 116, 177, 230; 26, 66
- Kolloidchemische Studien am Roggen- und Weizengliadin. O. 25, 177, 230
- Der Farbenumschlag des Kongorubins unter Einfluß von Reaktion und Neutralsalzwirkung. O. 26, 15
- Zur Kenntnis von Mehlen schlechter Beschaffenheit. O. 26, 66
- u. A. Baumann, Kolloidchemische Studien an den Hopfenbittersäuren. O. 26, 202
- Lüers, H., u. Wo. Ostwald, Zur Viskosimetrie der Mehle. O. 25, 82, 116
- Lüning, O., u. W. Tönies, Die Unterscheidung von Molkenweiß und Quark. 25, R. 214, *252
- Lüppo-Cramer, Ueber die physikalische Entwicklung mit Quecksilber. R. 25, 175
- Ueber die Lichtabsorption in der Schicht. R. 25, 176
- Eine Abart der Sabatierschen Bildumkehrung. R. 25, 254
- Neue Untersuchungen über die Solarisation. R. 25, 254
- Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge. 25, 248
- *Luithlen, F., Abortive Chemotherapie akuter Ophthalmoblennorrhöen. 26, 234
- Lumière, A. u. L., Empfindlichkeit der Platten in Wasser und in Lösungen. R. 25, 175
- Lundelius, E. F., Adsorption und Löslichkeit. O. 26, 145
- *— Die Oberflächenkonzentration in Lösungen. 26, 180
- *Lunn, A. C., Einige Formeln im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung. 26, 227
- *Lyons, A. B., Wassertropfen und Wassertröpfchen. 26, 227
- Maberg, Ch. F., Die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung von Petroleum zu seiner Entstehung. R. 26, 220
- *Mack, E., u. G. A. Hulett, Der Wassergehalt der Kohle. I. 25, 167
- *Madinaveitia, A., Die Oxyproteinsäure im Urin und Blut Krebskranker. 26, 234
- *Maetz, O., Die Wasserglasfabrikation. 25, 248
- *Maggi, H., Zur Frage der Diastase-Modelleigenschaften des Formaldehyds. 26, 181
- *— u. G. Woker, Zur Frage des Stärkeabbaus durch Formaldehyd. 25, 165
- *Maikranz, Graphitölschmierung. 25, 251
- *Maklakoff, B., Ueber die Milchsilberemulsion. 26, 229
- *Mallock, A., Notiz über gewisse farbige Interferenzbanden und die Farben von abgeschrecktem Stahl. 26, 235
- *Mannich, C., Ueber die Adsorbierbarkeit der Digitalisblätterglukoside. 26, 187
- *— Ueber die Polymerisation des Formaldehyds durch Alkalien. 25, 250
- Mansfeld, G., Emulsionstherapie. I. 25, R. *170, 219
- *— Eine physiologische Erklärung der Agglutination. 25, 170
- *Maquenne, L., u. E. Demoussy, Ueber eine sehr empfindliche Kupferreaktion. 26, R. 85, *230
- *Marcelin, R., Experimentelle Untersuchungen über die Entwicklung der Kristalle. 25, 226
- *— Struktur der Kristalle in sehr dünnen Schichten; neue experimentelle Bestimmung der molekularen Dimensionen. 26, 226
- *Marchadier, u. Goujon, Die Bestimmung des Klebers. 26, 187, 240
- Marcusson, J., Zur Kenntnis der Huminsäuren. 25, R. *167, 173
- *Margosches, B. M., Ueber die Waschwirkung der Seife. 25, 251
- *— Zur Kenntnis des Wollfettes. Ueber die schwankende Höhe der Jodzahl des Wollfettes. 26, 239
- Marshall, M. J., Seifenblasen als Modelle für die Kristallstruktur. R. 25, 91

- Martell, P., Die Selbstentzündung der Kohle. 26, R. 44, *187
- *Martin, u. Wirbel, Chemische Reaktionen des Bodens. 26, 231
- *Martinet, J., Farbe und chemische Konstitution. 26, 181
- *Mary, A., Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch kolloide Kieselsäure. 25, 165, 26, 229
- *Masing, G., Ueber den Molekularzustand der Legierungen im kristallisierten Zustand. 25, 247
- *Matteson, W. G., Eine Erklärung der sog. Paraffinerde von den Golfküstenölfeldern. 26, 186
- *Matzdorff, O. H., Konservieren von Klebstoff aus Stärke und Dextrin. 26, 238
- *Maurizio, A., Die Nahrungsmittel aus Getreide. Band I. 25, 252
- Mayer, Oelersparnis durch Graphit. R. 26, 95
- *— P., Ueber die Reinheit unserer Farbstoffe. 25, 166
- *Maynard, L. A., Einige Untersuchungen am Kasein. 26, 229
- *Mc Lewis, W. C., Die Eigenschaften der Kolloide und deren industrielle Verwertung. 26, 181
- Mead, W. J., Vorkommen und Entstehung der Bauxitlager von Arkansas. R. 26, 220
- *Mecklenburg, W., Ueber die Schwärze von Tintenflecken auf Papier. Ueber einige physikalische Eigenschaften der Tinten. 25, 249
- *Meek, D. B., Die Absorptionsspektren einiger Polyhydroxyanthrachinon-Farbstoffe in konzentriert schwefelsaurer Lösung und in Dampfform. 25, 162
- *Mees, R. T. A., Die Bedeutung von Langmuir's und Harkins' Theorie der Orientierung von Molekülen in Oberflächen von Flüssigkeiten. 26, 227
- *Mehlretter, J., Ueber die therapeutische Anwendung von Silberfarbstoffverbindungen in der Chirurgie. 25, 170
- *Meigs, E. B., Die quantitative Bestimmung des Phosphors mit dem nephelometrischen Verfahren. 26, 230
- *— u. W. G. Atwood, Reaktionen gestreifter Muskeln auf KCl-Lösungen. 26, 184
- *Meinicke, E., Zur Theorie und Methodik der serologischen Luesdiagnostik. 25, 170
- Weitere serochemische Untersuchungen bei Syphilis. R. 25, 29
- *— Zum Nachweis der Syphilis durch Ausflockungsreaktionen. 26, 234
- *Melandner, K. H. A., Etwas über Sulfitlauge. 26, 186
- Meldrum, R., Nachweis und Bestimmung von Zink in Wasser. R. 26, 85
- *Mellanby, J., Die Zusammensetzung der Stärke. I. Teil. Fällung durch kolloides Eisen. II. Teil. Fällung durch Jod und Elektrolyte. 26, 229
- *Mellish, J. E., Spiegelversilberung für Reflektoren. 26, 185
- *Meltzer, S. J., Die Anwendung einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat gegen Verbrühungen und Verbrennungen. 26, 234
- Mente, O., Ueber ein neues Tonungsverfahren für Mattaluminbilder. R. 25, 254
- Mentel, F., Perkaglyzerin und Tygo-Glykol, Glycerinersatz. R. 25, 174
- Merck, E., Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezial-Präparate. B. 26, 48
- *Merica, P. D., u. L. J. Gurevich, Graphitisierung von weißem Gußeisen beim Glühen. 26, 235
- *Merriss, M. H., Verwendung von „Filtros“ in Zentrifugalwäschern. 25, 166
- Merzweiler, K., Kann die Sachs-Georgi- und Meinicke-Reaktion die Wassermann-Reaktion ergänzen? R. 26, 222
- Messerschmidt, Th., Das Desinfektionsvermögen der Metalle mit besonderer Berücksichtigung des Kupfers. R. 26, 92
- *Metallspritzverfahren, das. 26, 235
- Metge, G., Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker. B. 25, 47
- *Meunier, L., Die gegenwertigen Theorien der verschiedenen Gerbverfahren. 26, 236
- *Meyer, E., Ueber den Wilson'schen Kondensationsversuch bei Temperaturen unter 0° C. 26, 226
- *— J., Ueber kolloides Selen. 26, 229
- *Michaelis, L., Die Anreicherung von Typhusbazillen durch elektive Adsorption. 25, 170
- *— Ueber die Bedeutung der Magensalzsäure. 26, 234
- u. P. Rona, Die Adsorbierbarkeit der sog. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien. O. 25, 225
- *— Die Adsorption der organischen Farbstoffe. 26, 182
- — Erweiterung der Theorie des isoelektrischen Punktes. 26, R. 42, *229
- — Weiteres zur Theorie der Adsorption organischer Farbstoffe. 26, R. 141, *229
- *Michaud, F., Dampfdrucke von Flüssigkeiten in dünnen Schichten. 26, 227
- *Michel, Ed., Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen. 26, 227
- *— F., Die elektrische Fällung von Dämpfen und Staub. 25, 253
- *Micksch, K., Färbverfahren für Leder, Gewebe, Kunstleder und andere. 26, 236
- *Millington, E., Der Einfluß kleiner Mengen metallischer Stoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Messing. 25, 247
- *Millsom, W. C., H. S. Robertson u. C. C. Treischel, Einwirkung von nicht plastischen Materialien auf das Schwinden und die mechanische Festigkeit eines Nr. 3 feuerfesten Tonkörpers. 25, 248
- *Milroy, Th. H., u. J. F. Donegan, Die Bedeutung der Plasmaeiweißstoffe bei der Diffusion. 26, 232
- *Minder, L., Zur Theorie über die Wirkung der Sandfilter. 25, 253
- Mitchel, H. H., u. H. C. Eckstein, Ein Schaumverminderer bei dem van Slyke'schen Amonstickstoffverfahren. 25, *166, R. 215
- *Mitchell, C., Nachweis von Azidose durch die Prüfung des Harns. 26, 234
- *Möhlau, R., Phenole als Beizenfarbstoffe. 26, 185
- *Moellendorff, W. v., Zur Morphologie der vitalen Granulafärbung. 25, 169
- *— Die Bedeutung von sauren Kolloiden und Lipoiden für die vitale Farbstoffbindung in den Zellen. 25, 169
- *Moeller, W., Die Aldehydgerbung. Die Chinongerbung. Beziehungen des Elastins zum Gerbprozeß. 25, 289
- Kristallisations-Erscheinungen in Formaldehyd-Gelatine-Gallerte. I. O. 25, 67
- Die Beziehungen zwischen Schrumpfungs- und Diffusions-Strukturen in gegerbter Gelatine-Gallerte. O. 25, 101
- *— Die Elementarstruktur der Lederfaser. 26, 185
- *— Das Gerbstoffproblem. Die Kohlenwasserstoffgerbung. I. Die Sämischergerbung. 26, 236
- *— Die Mineralgerbungen. Die Mineralgerbungen. II. Die Aldehydgerbung. II, III, IV. 26, 236

- *Mönch, G. L., Ueber eine Nebenwirkung der Tierkohle. 25, 252
- Moewes, C., Die Behandlung des akuten Gelenkrheumatismus mit elektrokolloiden Silberpräparaten. 25, *170, R. 174
- *Mohs, K., Rübenmehl als Streckungsmittel für die Brotbereitung. 26, 187
- *Moll, W. J. H., u. L. S. Ornstein, Beiträge zum Studium der flüssigen Kristalle. 1. Das Extinktionsvermögen von para-Azoxyanisol im magnetischen Feld. Beiträge zum Studium der flüssigen Kristalle. IV. Ein thermischer Effekt des Magnetfeldes. 26, 227
- *Monographien zur Torfindustrie. 26, 231
- *Monroe, G. S., u. H. J. Broderson, Ueber den Einfluß gewisser Teerlösungsmittel auf die Bestimmung des „freien Kohlenstoffs“. 25, 247
- *Moore, A. R., Analyse experimenteller Oedeme beim Frosch. 26, 184
- *— B., Das Verziehen schwach gebrannter Tonwaren. 25, 248
- *— u. W. G. Evans, Ueber Wachstumsformen, die lebenden Organismen ähneln usw. 26, 184
- *— u. A. Webster, Wirkung von Lichtstrahlen auf organische Verbindungen usw. 25, 165
- E. S., Beobachtungen über die Geologie der Broken-Hill-Lagerstätten, Neusüdwales. R. 26, 220
- *— R. W., Ein Verfahren zur Erzeugung großer, vollkommener Kristalle aus Lösungen. 26, 230
- *— W. C., Emulsionen von Wasser und Ammoniumchloridlösungen mittelst Ruß. 26, 182
- *Morgan u. W. Grigth, Direkte Messung des Vulkanisationsgrades eines Kautschuks. 26, 237
- *Morgenroth, J., Die Therapie der Malaria durch Chinaalkaloide. 25, 170
- *Morrell, R. S., Untersuchungen über trocknende Oele. 25, 251
- *Moser, L., Zur Kenntnis des gelben Kupferoxyduls. 26, 227
- *Moses, F. G., Flotation für die Praxis der Erzkonzentration. Die Raffination von Flockengraphit für die Tiegelerzeugung. 26, 185
- *Mras, F., u. R. Brandt, Beitrag zur Frage der Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis. [Untersuchungen am Leichenliquor.] 26, 234
- *Mühlhaeuser, O., Ueber die im Scherben einer Zinkmuffel sich bildenden Farbstoffe usw. 25, *248; R. 26, 189
- *Müller, M., Zellulosegewinnung unter Rohmaterialiennot. Sulfitkohlenverfahren Strehlenert. 26, 238
- R., Ueber die Wirkung von Druck auf Immunkörper u. Immunreaktionen. R. 25, 174
- W., Ueber Gallseife und die Verwendbarkeit der Ochsen-galle. R. 26, 95
- Münch, W., Die Verwendung von Tierkohle, Ton und Chlorpulver beim ersten Verband im Felde. R. 25, 174
- *Mukherjee, J. N., u. N. N. Sen, Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole. Teil I. Der Einfluß des Abstandes zwischen den Teilchen eines Soles auf seine Beständigkeit. Anomale Schutzwirkung von gelöstem Schwefelwasserstoff. 26, 229
- *Myers, R. G., Ueber die Bereitung eines feuerfesten Schreibpapiers. Wasserabsorption von Vulkanfaser. 25, 250
- *Nageotta, J., Ueber den Wert des Ultramikroskops bei der histologischen Untersuchung. 25, 167
- Nagy, E., Experimenteller Beitrag zur Abhängigkeit der Blutkonzentration vom Blutdruck. R. 25, 94
- *Name, R. G. van, u. W. G. Brown, Ionisation und Polymerisation in Kadmiumjodidlösungen. 25, 163
- *Nathan, E., Experimentelle Untersuchungen über das Wesen der Wassermann'schen Reaktion. 25, 170
- *Naumann, E., Ueber das Nachweisen gewisser Gallertstrukturen bei Algen mit gewöhnlichen Farbstoffen. 26, 183
- Neidle, M., Die Fällung, Beständigkeit und Konstitution von Ferrioxhydrohydratsolen. 25, *165, R. 213
- *Nelson, V. E., u. A. J. Beck, Nebenprodukte der Gärung von Kohl. 25, 251
- *Netter, A., Die Injektionen von Zinnoxid in kolloidalen Suspension bei komplizierten Grippefällen. 26, 184
- Neuberg, C., Ueberführung der Fruktose-Diphosphorsäure in Fruktose Monophosphorsäure. R. 25, 94
- *— Die physikalisch-chemische Betrachtung der Gärungsvorgänge. Zugleich Äußerungen zu Wo. Ostwald's Bemerkungen über die Neuberg'sche Gärungstheorie. 26, 232
- u. J. Hirsch, Wirkungsweise der Abfangmethode bei der Azetaldehyd-Glyzerin-Spaltung des Zuckers. R. 26, 221
- Neufeld, L., Ueber die Reaktion des kolloidalen Goldes mit normalen und pathologischen Flüssigkeiten. R. 25, 219
- *Neumann, B., Das System Kalk-Tonerde-Kieselsäure. 25, 248
- *— M. P., Kriegsbrot, Uebergangsbrot, Friedensbrot. 26, 187
- *— R. O., Untersuchungen über Treberbrot. 25, 252
- *Nicolardot, P., Ueber die Angreifbarkeit von Glaspulver. 26, 227
- *— u. G. Baume, Beitrag zur Kenntnis der Viskosität der Schmieröle. 26, 239
- *— u. J. König, Ueber die Filtration der Kieselsäure. 25, 167
- *— u. J. Masson, Die Methode von Dubrisay zur Untersuchung der Schmieröle. 25, 251
- *Nider, Mac, Ein praktisches Verfahren zur Bestimmung der Viskosität von Stärke für Müllereizwecke. 25, 252
- Nietz, A. H., u. K. Huse, Die Sensitometrie der photographischen Verstärkung. R. 26, 47
- *Niewenburg, C. J. van, Quantitative Untersuchungen über die Angreifbarkeit von resistentem Glas durch Natriumhydroxyd. 25, 248
- *Nishida, H., Ueber die verschiedenen vegetabilischen Faserstoffe als Rohmaterial für Zelluloid. 25, 250
- *Nitzsche, H., Verhalten fetter und magerer Zementmörtel aus verschiedenen Bindemitteln in sulfathaltigem Grundwasser. 26, 235
- *Nolan, J., Die Natur der durch Zerstäubung von Wasser erzeugten Ionen. 25, 161
- *Nolte, O., Der Boden und die Bodenlösung. Der Gips als Düngemittel. 25, 167
- *— Der Einfluß des Kochens und des Schüttelns auf feine Mineralteilchen. 26, 183
- *— Kurze Notiz über die Plastizität des Tons. 25, 248
- *— u. E. Hahn, Die Wirkung des Frostes auf den Boden. 25, 167
- *Nord, F. F., Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium. 26, 239
- Nordlund, J., Untersuchungen über Bildungsmechanismus und Eigenschaften der nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten Quecksilberhydrosole. O. 26, 121
- *Norris u. Macalleep, Filtration von Rohsaft aus Zuckerrohr im Laboratorium. 26, 187

- Northrop, J. H., Die Verbindung von Enzym und Substrat. R. 26, 221
- Wirkung verschiedener Säuren auf die Verdauung von Proteinen durch Pepsin. R. 26, 221
- *Nothmann-Zuckerkanal, H., Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. III. Ueber den Einfluß von Neutralsalzen und einigen Nichteletrolyten auf die Giftwirkung von Alkoholen auf Pflanzenzellen. 26, 232
- *Nouy, P. Lecomte du, Aufsuchung einer allgemeinen Gleichung für das Gesetz der normalen Vernarbung von Oberflächenwunden. 25, 170
- Nowak, A., Zur Transparenz der Porzellanmassen. R. 26, 46
- *Oberhoffer, P., u. W. Oertel, Die Rekristallisation des Eisens. 26, 185
- *Oddo, B., Ueber die Zellulose und die Nitrozellulose. Absorptionsvermögen für Gase und Konstitution. 26, 229
- Odén, S., Die automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung und ihre Anwendung auf einige kolloidchemische Probleme. O. 26, 100
- *— Hochmolekulare Azylderivate natürlicher Glukoside und Derivate von Raffinose. 26, 181
- Eine neue Methode der mechanischen Bodenanalyse. R. 25, 215
- Die Humussäuren und die Bodenazidität. R. 25, 215
- *Oelschläger, E., Die Zähigkeit von Oelen. 26, 186
- *Oelze, F., Ueber die physikalisch-chemischen Grundlagen der Therapie der Gonorrhöe. 25, 170
- *Oijen, H. v., Zur Kenntnis der antagonistischen Salzwirkungen. 25, 169
- *Okada, S., Ueber die optimale Reaktion für Pepsin. 26, 184
- Olvjic, J., Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre. 25, *167; 26, R. 85
- Onslow, H., Bericht über das Wesen der Wachstumserscheinungen in kolloiden Kieselsäurelösungen. 25, *165, R. 91
- *Oppenheim, F., u. L. Wacker, Das Ausbleiben der postmortalen Säurebildung im Muskel als Ursache der verschiedenen Intensität der Totenstarre menschlicher Leichen. 26, 234
- *Ormandy, W. R., Die Reinigung von Ton durch Osmose. 26, 241
- *Ornstein, L. S., Die Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen mit der Zeit. 25, 165
- *— u. F. Zernike, Die Hysteresiskurve von Kristallaggregaten. 26, 229
- *Osborne, B., B. Mendel, L. Ferry u. J. Wakeman, Die Vitamine in Grünfütter. 26, 184
- J. Wakeman, S. Leavenworth u. L. Nolan, Proteine der Kuhmilch. R. 26, 90
- *Ost, H., Chloroform- und azetonlösliche Zelluloseazetate. Die Fadenbildung beim Spinnen von Kunstseide. 25, 250
- Osterhout, J. V., Vergleichende Untersuchung über die Permeabilität der Pflanzen. R. 26, 221
- Ostwald, W., Elektrische Endosmose schmelzflüssigen Kochsalzes in Kohle. O. 25, 115
- Zur Frage der Unterscheidung molekularer und kolloider Lösungen. O. 26, 138
- *— Graphitschmierung. 26, 186
- Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz. O. 26, 213
- *— Zur Geschichte der sogenannten Elastifikatoren und ähnlicher Zusätze. 26, 237
- Wo., Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. O. 25, 26, 82, 116, 177, 230; 26, 66
- Ostwald, W., Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensionen. O. 26, 28, 69
- Zur Kenntnis von Mehlen schlechter Beschaffenheit. O. 26, 66
- *— Kolloidchemie und Lebensmittelchemie. 26, 181
- *— Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neuberg's Gärungstheorie. 26, 232
- u. H. Lüers, Zur Viskosimetrie der Mehle. O. 25, 82, 116
- *Ovist, W., Ueber Zellstofftitrieren. 26, 238
- Paal, C., Zur Kenntnis der Amalgame, II. Ueber kolloide Goldamalgame. O. 25, 21
- Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. R. 25, 91
- *— u. W. Hartmann, Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren IV. u. V. 25, 163
- *— u. H. Steyer, Ueber die Dehydrogenisation des Palladium-Wasserstoff-Hydrosols durch Quecksilber. 25, 165
- *Paeßler, J., Corinal, ein neuer synthetischer Gerbstoff. 25, 249
- Pakuscher, Ueber reaktionslose intravenöse Injektionen von Fulmargin bei Gonorrhöe. R. 25, 219
- *Palitzsch, S., Kompressibilität wässriger Kasein- und Peptonlösungen. 26, 182
- Palme, H., Ueber Alkaloidadsorption in Drogen. 25, R. 143, *252
- Palmer, L. S., u. R. G. Scott, Der physikalisch-chemische Zustand der Eiweißkörper in der Kuhmilch. 26, R. 85, *240
- *— T. H., Die Kaskadenmethode für die Flotation von Sulfiden. 25, 247
- *Paneth, F., u. K. Fürth, Ueber Zinnwasserstoff. [I. Mitteilung.] 26, 227
- Parankiewicz, J., Ueber die lichtpositive und lichtnegative Kataphorese. 25, 165; 26, R. 42, *229
- *— Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität [erörtert an Oelkügelchen]. 25, 161; 26, *226
- *— Ein neuerlicher Beweis für die Gültigkeit der Cunningham'schen Korrektur des Stokes'schen Widerstandsgesetzes. 26, 226
- *— Antwort auf die Bemerkung von R. Bär zu der Arbeit: „Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkügelchen, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farben“. 26, 226
- Parravano, N., Ueber das Goldamalgame. 26, 227
- *Parsons, T. R., Die Reaktion und das Kohlensäurebindungsvermögen des Blutes, mathematisch behandelt. 26, 229
- *Partington, J. R., Ueber die Oxydation von Kohle. 26, 183
- *Passow, H., u. M. Schönberg, Einfluß verdünnter Sulfatlösungen auf die Raumbeständigkeit verschiedener Zementarten. 25, 248
- Paul, L., Autooxydation des Kolophoniums. O. 25, 241
- *— Ueber die Bildung der Harzalkaliseifen und deren Verwendung als Harzleim. 26, 186
- *— W., Salzeiweißverbindungen als Grundlage der physiologischen Salzwirkung. 25, 170
- Pauli, W., Die physikalisch-chemische Analyse der Metalloxydsole. O. 26, 20
- *— Zur Theorie der Muskelkontraktion. Entgegnung. 26, 232

- Pauli, W., u. J. Matula, Zur allgemeinen Chemie der Kaseinate. R. 26, 142
- * — Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXII. Zur allgemeinen Chemie der Kaseinate. II. 26, 229
- *Payne, C. Q., Zerkleinerungswiderstand verschiedener Erze. 26, 235
- *Peachey, S. J., Katalytische Beschleunigung des Vulkanisationsprozesses. 25, 249
- * — Die Vulkanisation und die Katalysatoren. 26, 237
- *Peachy, S. J., u. M. Leon, Die Oxydation des Kautschuks. 26, 185
- *Pearce, J. A., Kolloide bei der Flotation. 26, 235
- *Peck, E. B., Eine Untersuchung der Reaktion zwischen Antimon und Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak. 25, 163
- *Peckmann, E., u. C. Platzmann, Schwefel als kryoskopisches Lösungsmittel. 26, 226
- *Pedersen, N. Th., Ueber die Schleimhülle der Milchkügelchen und ihre Bedeutung für die Buttergewinnung. 25, 252
- *Périgrin, J. B., Einige neue Anwendungen der Kieselgur. 26, 187
- *Perracini, F., Eine neue und einfache Probe zur Bestimmung des Ausmahlungsgrades der Getreidemehle. 25, 252
- *Perrin, J., Die Fluoreszenz. 26, 226
- Perutz, A., u. M. Rosemann, Beiträge zur Theorie der Gerinnung. 25, *165; 26, R. 90
- *Pettyohn, E., Messungen der Dicke von auf Glas und Sand gebildeten Häuten. 26, 230
- Pfeiffer, P., Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze. R. 26, 142, *229
- W., Ortizon-Kieselsäurepräparate bei Hals-, Nasen- und Ohrenleiden. R. 25, 219
- * — H. u. H. Kadletz, Ueber die oligodynamische Wirkung verdünnter Kupfersalzlösungen. 25, 170
- * — — Das reduzierte Fuchsin als Indikator der oligodynamischen Wirkung des Kupfers. R. 25, 174
- *Philippe, E., Ueber das Krause-Trocknungsverfahren. 26, 183
- *Philippi, E., Torfkraftwerke und Nebenproduktenanlagen. 26, 231
- Photakis, B., Ueber die vitale Diffusion von Säuren und Alkalien. R. 26, 90
- *Piccard, J., Farben zweiter Ordnung. 25, 165
- * — u. M. Kharrasch, Ueber Nitrosotriphenylamin und Farben der zweiten Ordnung. 26, 227
- * — u. M. Rising, Ein Versuch, die Enzyme der Milch zu filtrieren. 25, 253
- *Piccioli, L., Die Hygroskopizität und die hydrologische Bedeutung der Moose. 25, 167
- *Pickering, S. U., Ausflockung. 25, 165
- *Pictet, A., Ueber die Umwandlung von Lävoglucosan in Dextrin. 25, 163
- * — u. J. Sarasin, Ueber die Destillation der Zellulose und der Stärke unter vermindertem Druck. 25, 250
- *Pierron, L., Schmiermittel und Ersatzstoffe vor und während des Krieges. 26, 185
- *Pietrkowski, G., Leitfähigkeitsmessungen am überlebenden Herzen. 25, 169
- * — Wirkungen des Strophanthins auf Kolloide. R. 26, 222, *229
- *Pihlblad, N. E., Lichtabsorption und Teilchengröße in dispersen Systemen. 25, 165
- *Pilat, St. v., u. W. v. Piotrowski, Ueber die Verarbeitung von Rohölemulsionen. 26, 186
- Pincussohn, L., Ueber Ammoniakbestimmung im Harn. R. 26, 218
- Platzmann, J., Jahrbuch der angewandten Naturwissenschaften. 1914–1919. B. 26, 224
- Plotz, H., K. Olitzky, u. G. Baehr, Die Ätiologie des Fleckfiebers. R. 26, 90
- Plüss-Stauffer, G., Neuartige Herstellung wasserdichter Gewebe. R. 26, 95
- *Podszus, E., Korngröße, Lösungstension u. Sinterung. 25, 165
- * — Ueber das Gießproblem der Keramik usw. 26, 185
- * — Erwiderung auf die Zuschrift von H. Arnold: Ueber das Gießproblem der Keramik, insbesondere das Gießen nichttonhaltiger Massen. 26, 235
- Pohl, J., Versuche zur Entgiftung des Methylalkohols. R. 25, 219
- *Polara, V., Neuer Beitrag zum Studium des Lippmann'schen Gesetzes bei Berührung von Quecksilber mit Äthylalkohol und Glycerin. 25, 180
- *Pollard, W. B., Die Anwendung von o-Toluidin zur kolorimetrischen Bestimmung von Gold. 26, 230
- *Pomeranz, H., Zum Artikel Dr. R. Haller's: „Das Bunttilluminieren von Küpenfärbungen. 25, 249
- „Lösliche Stärke“ als Appreturmittel. Die Kartoffelstärke usw. Die Grundlagen der technischen Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke. 25, *250; 26, R. 142
- *Porrit, B. D., Die wissenschaftlichen Bedürfnisse der Kautschuk-Industrie. 25, 249
- *Portevin, A., u. Garvin, Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Umwandlungstemperatur und auf die Struktur von Kohlenstoffstahl. 26, 235
- *Potter, R. S., Azidität von Humussäuren. 25, 167
- *Pozdena, R. F., Metallographie und Photographie. 25, 247
- *Prandi, O., u. F. Perracini, Ueber Untersuchungen der Mehle durch Bestimmung des Ausmahlungsgrades. 25, 253
- *Pratolongo, U., Ueber die physikalisch-mechanische Bodenuntersuchung. 25, 167
- *Prideaux, E. B. R., Theorie und Gebrauch der Indikatoren. 25, 167; 26, 181
- Pringsheim, E., Ueber Kolonien mit Wachstum in einseitwendigen Spiralen. R. 26, 221
- E. G., Die Kultur der Desmidiaceen. R. 26, 90
- *Procopiü, St., Ueber die Rolle des Kations bei der elektromotorischen Kraft durch Bewegung. 26, 227
- *Proctor, H. R., Die Natur der Flüssigkeitsoberfläche. 26, 181
- * — Kolloidchemie der Gerberei. 26, 228
- * — Neuere Fortschritte in der Lederchemie. 26, 236
- *Prud'homme, M., Die kritische Temperatur als einzige Funktion der Oberflächenspannung. 26, 181, *227
- *Przibram, K., Ueber die ungeordnete Bewegung niederer Tiere. II. 26, 232
- * — Bemerkung zu S. v. Prowazek's Arbeit. Weitere Untersuchungen über das Vakzinevirus. 26, 234
- Puchner, H., Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden. O. 25, 196; 26, 159
- *Pukall, W., Ueber die Schwindungsvorgänge bei keramischen Massen. 26, 235
- * — Ueber die Vorgänge beim Brennen keramischer Waren. 26, R. 189, *235
- Pundt, H., Choleval. R. 25, 174
- *Putter, E., Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier. 26, 232

- *Quartaroli, A., Ueber die Bedeutung der magnetischen Suszeptibilität der Lösungen. I. 25, 163
- *— Magnetochemie. II. 25, 167
- *Quincke, G., Elektrische Zerstäubung von geschmolzenem Siegelack. 26, 229
- *Quinn, R. I., Zwei Worte über Walkerton und seine Bewertung für die Oelindustrie. 25, 253
- *Rabel, G., Farbenantagonismus oder die chemische und elektrische Polarität des Spektrums. 26, 236
- Radsma, W., Ueber die Agglutination roter Blutkörperchen und die Hofmeister'schen Reihen. 25, R. 94, *169
- *Ragg, M., Bauxit als Körperfarbe. 26, 235
- Ralston, O. C., Störungen bei der Flotation. 25, R. 141, *247
- *Ramann, E., Bodenbildung und Bodeneinteilung. 25, 167; 26, 183
- *— u. A. Spengel, Der Basenaustausch der Silikate. II. 25, 167
- u. A. Spengel, Zur Kenntnis der Bodensorption. 26, R. 85, *231
- *Ramsden, W., Vitamine. 25, 253
- *— C. E., Studien über chromrote Glasuren. 26, 236
- *Rankin, G. A., Das Abbinden und Erhärten des Portlandzementes. 25, 248
- *— u. H. E. Merwin, Das ternäre System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. 25, 248
- *Rapp, Ueber eine neue, für die Praxis ausgearbeitete Methode zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide des Deutschen Arzneibuches. 25, 253
- *Rasser, E. O., Die Adsorption beim Seifenwasch- und Färbeprozess. 25, 249
- *— Lederfärbung. 26, 185
- Spinnenseide, Raupenseide. R. 25, 142
- *Rauch, H. C., Die Sulfitablaugung und ihre Verwertung. 26, 238
- *Rayleigh, Lord, Bemerkung über die Theorie der Schmierung. Ueber schmierende und andere Eigenschaften dünner Oelschichten. 25, 251
- *— Ueber den optischen Charakter einiger glänzender Tierfarben. 26, 180
- *Rebello-Alves, S., u. A. Benedicenti, Ueber das katalytische Vermögen des mit Metallpulvern behandelten Eiereiweißes. 25, 170
- *Reboul, G., Der Einfluß des Krümmungsradius von Körpern auf die Reifbildung. 25, 167
- *Redonnet, T. A., Beiträge zur Theorie der Narkose. 26, 234
- *Reed, E. O., Ein Verfahren zur Bestimmung der Absorptionskraft von Papier. 25, 250
- *— G., Beziehung zwischen Oxydasereaktionen und Wasserstoffionenkonzentration. 26, 184
- *Reichard, A., Kolloidchemische Vorgänge bei der Feuer- und Dampfkochung in der Brauerei. 25, 251
- *— Weitere Ergebnisse der Stufentitration. 26, 239
- *Reiche, F., Die Quantentheorie und ihre Entwicklung. 25, 161
- *Reichinstein, D., Die Eigenschaften des Adsorptionsvolums. 25, 247
- *Reiger, R., Ueber Relaxation. 26, 182
- *Reinders, W., u. L. Hamburger, Ultramikroskopische Untersuchungen von sehr dünnen Metallniederschlägen. 25, 165
- *Reinhold, Ph., Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit der Biere. 26, 239
- *Reis, O. M., Einzelheiten über Bau und Entstehung von Enhydros, Kalzitachit und Achat. I. u. II. Teil. 26, 231
- Reiß, F., u. G. Diesselhorst, Die Erscheinung der Ringreaktion. R. 25, 215
- *Reitstötter, J., Neuere Verfahren zur Darstellung und Lösung von Azetylzellulose und daraus hergestellten plastischen Massen und Lacken. 26, 238
- Renger-Patzsch, R., Das Erythrosin als Sensibilisator für Gummi- und Kohledruck. R. 26, 47
- *Repony, R., Einwirkung des Lichtes auf nichtvulkanisierte Kautschukgemische. 26, 185
- Retschinsky, T., Ueber die elektromagnetische und spektrale Analyse der Kanalstrahlen. R. 25, 255
- *Rhodin, G. A., Ist die Erhärtung des Zements ein vorwiegend physikalischer oder ein chemischer Vorgang? 26, 185
- *— J., Die Kolloidtheorie des Abbindens. 25, 248
- *Rice, C. T., Flotation im Cœur d'Alenes-Distrikt und zu Wallace, Idaho. 25, 167
- *— Verwendung von Staubkohle auf der Bunker Hillanlage. 25, 247
- *— Die Zuführung des Flotationsöls im Cœur d'Alenes Distrikt. 26, 185
- F. E., Untersuchungen über die Wirkung des Erepins. R. 25, 174
- *Richards, A., Versuche mit Röntgenbestrahlung als Ursache der Aenderungen der Membrandurchlässigkeit. 25, 169
- *Richardson, Cl., Der kolloidale Zustand in seinen Beziehungen zur Asphaltindustrie. 25, 251
- *Richarz, F., Ueber die Farbe des Mondes; Farbenercheinungen an Wasserfällen und an Wolken. 26, 230
- *Richert, Th. G., Fullers Erde und Walkerton und ihre Bewertung für die Oelindustrie. 25, 253
- *Richet, Ch., Injektionen von Gummi oder Plasma nach Aderlaß. 26, 234
- Richter, E., Die Behandlung des wohnynischen Fiebers mit Kollargol. 25, 170; R. 174
- Ed., Bemerkenswerte übereinstimmende kolloide Metallreaktionen, Spektralanalyse und Blutfarbstoff. O. 25, 208
- *— G., Die Ausführung mechanischer und physikalischer Bodenanalysen. 25, 167
- *— G., Die Ausführung mechanischer und physikalischer Bodenanalysen. 25, 167
- *— J. F., Die Prüfung der Leime für die Holzverarbeitung, vor allem in der Flugzeugindustrie. 26, 238
- -Quittner, M., Zur Methode der chemischen Blutanalyse. I. und II. 26, R. 85, 219
- *Ricke, R., Zukünftige Aufgaben der deutschen keramischen Industrie. 25, 248
- *Riddell, G. C., Ueber die kollektive und selektive Flotation. 26, 185
- Riedemeister, W., Verfahren zur Erzeugung erhöhten Glanzes auf Naturseide im Strang und in Geweben. R. 25, 142
- Rieder, J., Das Kornproblem. R. 26, 191
- Neue Metallätzverfahren. R. 25, 255
- Die Riekau-Aetzung. R. 26, 94
- *Rieke, R., Ueber den Einfluß der Korngröße der Magerungsmittel auf das Verhalten feinkeramischer Massen beim Brennen. 25, 248
- *Ries, H., Eine eigentümliche Sorte von Ton. 25, 248
- *Riese, W., Suspensionen bzw. kolloide Lösungen in Wasser. 25, 167
- *Riesenfeld, F., Seidenentbastung und Seifenersparnis. 26, 238
- *Riethof, O., Der Durchgerbungsgrad in den verschiedenen Abschnitten des Prozesses. 26, 185
- *Rimpel, H., Ueber das Wesen der Paraflecke. 25, 249

- *Rinne, F., Bemerkungen über die Modifikationsänderungen kristalliner Stoffe. Zum Feinbau isomorpher Stoffe. Ueber die Modifikationen kristalliner Stoffe. 26, 231
- Zur Leptonenkunde als Feinbaulehre der Stoffe. R. 25, 91
- *— Zur metallographischen Leptonenlehre. 26, 235
- *Rippel, A., Semipermeable Zellmembranen bei Pflanzen. 25, 169
- *Ristenpart, E., Die Entbastung der Seide ohne Seife. 25, 250
- *Ritz, H., u. H. Sachs, Die physikalische Theorie der Anaphylatoxinbildung. 25, 170
- *— — Ueber Komplementinaktivierung durch Bakterien. 25, 170
- Ritzel, A., Bemerkungen zur Arbeit H. Kuessner: Ueber Löslichkeitsunterschiede an Kristalloberflächen. R. 25, 216
- *Roaf, H. E., Die Dampfdruckhypothese der Kontraktion des gestreiften Muskels. 26, 184
- Robinson, W. O., Ein Verfahren zur Verhinderung der Salz-Effloreszenz über die Wandungen der Abdampfschalen. R. 25, 215
- Rockwood, E. W., Die Wirkung neutraler Salze auf die Wirksamkeit des Ptyalins. 26, R. 221, *232
- *Rodebush, W. H., Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen usw. 25, 163
- *Rodt, V., Quellungserscheinungen der Kieselsäure und des Portlandzements. 25, 165
- *Roeder, H., Zur Praxis des Spindeln schäumender Flüssigkeiten. 26, 241
- Rössle, Ueber das Altern. R. 26, 91
- Ueber Anaphylaxie. R. 26, 223
- *Roesler, M., Ersatz böhmischer Rohstoffe für Porzellanfabriken. 25, 248
- *Rohmann, H., Doppelbrechung des Lanolins. 26, 227
- Rohn, G., Papiergarn, Herstellung und Verarbeitung. B. 25, 95
- *Rohrer, F., Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Albumin und Globulin im Blutserum. 25, 169
- Rona, P., u. L. Michaelis, Die Adsorbierbarkeit der sog. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien. O. 25, 225
- Ueber die Adsorbierbarkeit der H- und OH-Ionen und der Schwermetallionen durch Kohle. 26, R. 142; *182, 229
- — Ueber Adsorption von Elektrolyten durch Kohle. 26, R. 83, *229
- *Ronchèse, A. D., Ueber die zahlenmäßige Bewertung der Intensität der Reaktion nach Bordet-Wassermann. 26, 234
- Rosenberg, H., Die Verwendung von Asbestpulver und von Talkum. B. 25, 47
- *Rosenhain, W., u. S. L. Archbutt, Ueber den interkristallinen Bruch von Metallen unter längerer Beanspruchung. 26, 235
- *Rosenhaupt, C., Behandlung der Ruhr mit Kasein. 25, 170
- Rosenheim, A., Ueber Perjodsäure und Perjodate. O. 25, 53
- u. J. Pinsker, Ueber Zirkoniumalkalisulfate. 26, R. 84, *227
- *Rosenthal, H., Künstliche Glasfärbung. 25, 248
- *Rothenbach, F., Wie werden die Verluste bei der Essiggärung vermindert? 26, 239
- Rothlin, E., Ueber die Methodik der Viskositätsbestimmung bei organischen Kolloiden. 26, R. 218, *229
- Rothmund, V., Ueber das Auftreten von Nebeln bei chemischen Reaktionen. 25, *165; 26, R. 140, *229
- *Rousseaux, Eug., u. M. Sirot, Das Verhältnis Gesamtstickstoff zu löslichem Stickstoff in Mehlen. 25, 253
- Rudeloff, M., Prüfung von Tischlerleim auf Bindekraft. 25, 250; 26, R. 142
- *— Untersuchungen von Tischlerleim. 26, 186
- *Ruf, O., Verarbeitung von Klebstoff-Lösungen und dgl. auf feste Form. 26, 186
- u. G. Lauschke, Ueber die Herstellung von Zirkongegenständen. R. 26, 189
- Ruoss, Ueber kolloides Kupferoxydul. 26, R. *182, 218
- *Rupp, E., Zur Prüfung von Liquor Aluminii acetici. 25, 253
- *Russell v. Bichowsky, F., Die Farbe der anorganischen Verbindungen. 25, 163
- Rustung, G., Liquor Aluminii acetici. R. 25, 143
- Ruth jr., J. P., Bemerkungen über die Flotation. 26, 185
- *Ryd, S., Ueber die Löslichkeit des Kaseins in verdünnten Kochsalzlösungen usw. 25, 165
- *— Ueber das Verhalten des Kaseins zu Kochsalzlösungen geringer Konzentrationen. 25, 165
- *Sabalitschka, Th., Ueber die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wässriger Lösung. 26, 181
- *Sachs, H., u. W. Georgi, Zur Kritik des serologischen Luesnachweises mittelst Ausflockung. 26, 234
- *— — Zur Serodiagnostik der Syphilis mittelst Ausflockung durch cholesterinierte Extrakte. 25, 170
- *— u. E. Stilling, Ueber die Vermittlung hämolytischer Serumwirkungen durch Inulin. 25, 170
- Th., Lotionale, eine fettlose Salbe. R. 25, 219
- Zur Trockenbehandlung der Trichophytia profunda mit der fettlosen Salbe Lotionale. R. 25, 219
- Salant, W., B. Rieger u. P. Treuthardt, Absorption und Schicksal des Zinns im Organismus. R. 26, 93
- Sallinger, H., Der ausschlaggebende Einfluß des Dispersitätsgrades der Stärkelösungen auf die Erscheinung der sogen. Stärkekoagulation. O. 25, 79
- *— Entgegnung auf W. Biedermann's „Fermentstudien“. 26, 184
- Systematische Alterungsversuche mit den Lösungen verschiedener Stärkearten usw. O. 25, 111
- *Salm, E., u. S. Prager, Direkte analytische Bestimmung von Kalkseifen mit Lösungsmitteln. 25, 251
- Salus, G., Blutkohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen. R. 26, 224
- *— Oligodynamische Metallwirkungen. 26, 232
- *Sammet, C. F., Vergleichende Bestimmung der Schmelzpunkte von Leimen als ein Maß ihrer Klebkraft. 25, 250
- *Sandmeyer, T., Ueber Isonitrosoazetanilide usw. 26, 181
- *Sandquist, H., Die Einwirkung des Lichtes auf die I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure. 25, 163
- *Sarasin, J., Untersuchungen über Zellulose und Stärke. 25, 250
- Sauer, E., u. A. Gutbier, Studien über Schutzkolloide. IV. Ueber kolloides Kupfer. O. 25, 145
- *Sauerteigführung, Anleitung zur, für Kriegsbrot. 26, 186

- Saxl, P., Ueber die keimtötende Fernwirkung von Metallen. R. 26, 93
- *— Neue Beobachtungen über die Fernwirkung oligodynamisch wirkender Substanzen. 26, 232
- Schaar, F. K., Abziehbilder mittelst Tiefdruckes. R. 26, 94
- *Schäfer, H., Nachträgliche Bestimmung des Betonmischungsverhältnisses. 26, 236
- *Schander, R., u. E. Schaffnit, Untersuchungen über das Auswintern des Getreides. 25, 167
- *Schanz, F., Biochemische Wirkungen des Lichtes. 25, 169
- *— Die photochemischen Vorgänge in der Photographie. 25, 248
- Schaum, K., Beiträge zur Kenntnis der photographischen Bindemittel. R. 25, 255
- *Schaumgärung von Nachproduktfüllmassen. 25, 253
- *Scheffer, Ueber den Nachweis von mechanischen Beschädigungen der Stärkekörner. 26, 187
- *— W., Systematische Zusammenstellung und Uebersicht der mikroskopischen Objektstruktur, der mikroskopischen Beleuchtungsmöglichkeiten und ihres Zusammenhanges. 26, 230
- *— Ueber Sehen und Photographieren durch trübe Medien. 26, 236
- *Schellbach, H., Ueber den Wassergehalt im Kriegsbrote. 26, 187
- *Schenck, H. E., Blaues Kupferoxyd. 26, 229
- *— R., Ueber die chemischen Gleichgewichte bei der Reduktion und Zementation des Eisens. 25, 247
- *Scheringa, K., Die Adsorption des kolloiden Kupfersulfids. 25, 165
- *— Die Adsorption der kolloiden Hydroxyde. 25, 165
- Die angebliche Adsorption von Metallen durch Glas. R. 25, 171
- *— Die Adsorption von Metallen aus Trinkwasser durch Glas. 25, 253
- Ueber Adsorption von Wasserdampf und Gasen durch Glas usw. R. 26, 218
- *— Ueber Oberflächenkondensation von Wasserdampf und Gasen. 26, 183
- *Scherrer, P., Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittelst Röntgenstrahlen. 25, *165, 172; 26, R. 229
- *Schidlof, A., Ueber eine Fehlerquelle, die bei der Bestimmung der Ladung des Elektrons mit sehr kleinen schwebenden kugelförmigen Teilchen eine Rolle spielen kann. 25, 161
- *— u. St. Maliniak, Veränderungen von Oeltropfen, die in verschiedenen Gasen schwebend gehalten werden. 26, 226
- *Schidrowitz, P., u. H. A. Goldsbrough, Die Belastungskurve des Kautschuks. 26, 237
- Schiff, A., Ueber das gehäufte Auftreten einer eigenartigen Oedemkrankheit. R. 25, 174
- *Schiffner, C., Ueber einige Neuerungen in der Bekämpfung des Hüttenrauches. 25, 253
- Schilling, K., Beitrag zur Lehre von der Blutgerinnung. R. 26, 91
- Schindler, K., Choleval und Argaldon bei der akuten Gonorrhöe. R. 25, 219
- *Schirrmann, M. A., Dispersion und Polychroismus des polarisierten Lichtes, das von Einzelteilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes abgelenkt wird. 26, 229
- *Schlaepfer, A. U. M., Wasser in Oelemulsionen. 26, 229
- *Schlegel, F., I. Chemische Erklärung des Farbenwechsels der Kobaltsalze und ihrer Lösungen. II. Zur Halochromie hochmolekularer Anisole. 26, 227
- *Schlenk, W., u. E. Meyer, Zur Kenntnis der p-Chinodimethane. 25, 163
- Schlenzka, A., Ueber die Anwendung des neuen Antigonorrhöikums Choleval. R. 25, 219
- *Schloemann, E., Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie. 25, 248
- Schlötter, M., Galvanische Verzinkung, besonders Glanzverzinkung. R. 26, 46
- *Schmauß, A., Analogie der Wolken und Niederschlagsbildung mit chemischen Vorgängen. 26, R. 140, *230
- *Schmerz, H., u. F. Wischo, Untersuchungen über die blutgerinnungsfördernde Wirkung der Gelatine bzw. der Kalziumsalze. 25, 170
- *Schmidt, A., Deutsches Schieferöl als Fettersatz für die Seifenfabrikation. 26, 239
- *Schmidt, C. L. A., Veränderungen in der H- und OH-Konzentration bei der Bildung gewisser Eiweißverbindungen. 25, 165
- H., Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier. O. 26, 152
- *— Ueber die Wirkung des Schüttelns auf Serum usw. 26, 184
- *— Neuere Fortschritte in der Theorie der Lumineszenzerscheinungen. 26, 226
- P., Studien zur Frage der Entstehung des anaphylaktischen Anfalls. R. 26, 91
- *— u. W. Schürmann, Zur Frage der Stärkekleisteranaphylaxie. 25, 170
- *Schmitz, W. C., Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks mittelst Brom. 26, 237
- *Schneider, L., Die Titration von Silbernitrat mit Jodid mit Palladonitrat als Indikator. 25, 167
- *— W., Ueber eine alkalilösliche Braunkohle aus dem Niederlausitzer Braunkohlengbiet. [Experimentelles in Gemeinschaft mit O. Jantsch.] 26, 231
- Schönfeld, F., Ueber die fiebererzeugende Wirkung von Paraffinsolen. 25, *170; 26, R. 223
- *— u. H. Krumhaar, Die Bruch- und Staubform der Hefe. 25, 251
- *Schoorl, N., u. A. Regenbogen, Die Löslichkeit von Jod in Alkohol-Wassergemischen. 26, 227
- *Schorger, A. W., Die Chemie des Holzes. I u. II. 25, 250
- *Schorlemmer, K., Ueber neue Filter. 26, 230
- *Schorn, H., Zur Anwendung des Kollargols [Heyden] in der Augenheilkunde. 26, 234
- *Schreuder, A., Ueber das Verhalten einiger neutraler Saponinsubstanzen zu isolierten Körperzellen. 25, 169
- Schröder, G., Studie über die Zunahme der Plastizität beim Steinsalz durch Temperaturerhöhung. R. 25, 216
- *— H., Das Ueberreißfen der Massen siedender Flüssigkeiten in Verdampfapparaten. 25, 254
- *— W. G., Homogenisiervorrichtung zur Herstellung von Emulsionen. 25, 167
- *Schryver, S. B., Einführung in das Studium der biologischen Chemie. 26, 181
- u. N. E. Speer, Untersuchungen über den Aggregatzustand. IV. Die Ausflockung von Kolloiden durch Salze mit einwertigen organischen Ionen. 25, R. 213; 26, *229

- Schürmann, W., Phenolot, eine kolloide Kresol-lösung, im Desinfektionsversuch. 25, R. 219, *253
- *Schulz, F., Die Abfallauren und Abfallwässer der Erdölverarbeitung. Untersuchungen über die Abwässer der Zuckerfabriken. Untersuchungen über das Absetzen der erdigen Verunreinigungen im Wasser. 26, 240
- *— H., Die molekularen Eigenschaften des Glases bei höheren Temperaturen. 26, 180
- *— Die Messung innerer Kräfte mit Hilfe optischer Methoden. 26, 230
- *Schwalbe, C. G., Zur Kenntnis der Holzzellstoffe. 25, 250
- *— Ueber Zellstoffschleime. 26, 186
- *— u. E. Becker, Zur Kenntnis der Zellstoffschleime. I. Ein Analysenschema für die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohfaserstoffe und daraus abgeleiteter Zellstoffe. 26, 238
- Schwarz, R., Ammoniumsilikat. 25, *163; 26, 172, *229
- *— Aus der Zelluloseindustrie. 26, 186
- *Schweidler, E. v., Ueber Versuche zum Nachweis einer negativen Korpuskularstrahlung. 26, 226
- Schweitzer, H., Entwicklung ankopierter Zelloidin- und Aristobilder. R. 25, 255
- *Scott, J., Der Schwefel in neuer Beleuchtung. Mikroskopische Kristallisationen. 26, 227
- Searle, A. B., The use of colloids in health and disease. B. 26, 224
- *Seaton, M. Y., E. J. Probeck u. G. B. Sawyer, Firnanalyse und Firniskontrolle. II. 25, 251
- *Seel, E., u. A. Sander, Untersuchungen über die Veränderungen von Spinnfasern durch Alkalien und Säuren. 25, 250
- *Seemann, H., Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. 26, 226
- Seidel, R., Kombiniertes Stempel-Spritzverfahren. R. 26, 189
- Seidell, A., Verwendung des Adsorptionsvermögens der Fullererde für chemische Trennungen. 25, *165, R. 215; 26, 84
- *— L. R., u. G. J. Horvitz, Beziehungen zwischen der Mikrostruktur und der Aenderung anderer physikalischer Eigenschaften bei der Wärmebehandlung von Aluminiumbronzen. 26, 235
- *Sen, R.-N., Färbung von Wolle mit Anilinschwarz und mit Schwefelfarbstoffen. Schwarzfärbung von Tussahseide. 25, 249
- Senftleben, H., u. E. Benedict, Ueber die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien. 26, O. 97; R. 140
- Ueber die Beugung des Lichtes an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen. 26, R. 82, *226
- *— Objektive Demonstration der Eigenschaften trüber Medien an leuchtenden Kohlenstoffflammen. 26, 226
- *Senger, H., u. E. Alpers, Ueber tonige Seifenersatzstoffe. 26, 186
- *Sharp, L. T., u. D. R. Hoagland, Säure und Adsorption in Böden, gemessen durch die Wasserstoffelektrode. 25, 167
- Shaw, J. B., Fluoride als Trübungsmittel. R. 26, 189
- *Shearer, C., Die Wirkung von Elektrolyten auf die elektrische Leitfähigkeit der Bakterienzelle usw. 26, 184
- *Sheppard, S. E., u. F. A. Elliott, Die Runzelung von Gelatine. 26, 182
- *Shewhart, N. A., Eine Studie über die beschleunigte Bewegung kleiner Tröpfchen durch ein zähes Medium. 26, 226
- *Shibata, K., J. Shibata u. J. Kasiwagi, Studien über Anthozyane. 26, 181
- *Shively, R., Eine Untersuchung über Sorelzement. 25, 248
- *Shōji, R., Studien über die Gerinnung. I. Ueber die Geschwindigkeit der Gelbildung und Hydrolyse des Gelatinesols. 26, 229
- *Shorter, S. A., Kapillar-Erscheinungen und ihre Bedeutung für technische Vorgänge. 25, 163
- *— Die kapillare Schicht als Sitz chemischer Reaktionen. 25, 163
- *— S. H., Einige Probleme des Reinigens. Schlämmen mit Luft. 26, 241
- Shreve, E. B., Forschungen über die Einsaugung bzw. Absorption von Wasser durch Gelatine. R. 26, 84
- *— Untersuchungen über die Adsorption von Wasser durch Gelatine. 26, 229
- *Siebeck, R., Ueber den Chloraustausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lösung. 26, 232
- *Siegfried, M., Ueber die Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Lipide. 25, 165
- *Silverman, A., u. R. M. Howe, Das Niederschlagen von Silberhäuten auf Glas. 25, 248
- u. P. D. Neckermann, Die Versilberung von Glas. 26, *185, R. 189
- *— Der Silberbelag des Glases. 26, 235
- Sindall, R. W., u. W. Bacon, Prüfung der Handelsgelatine auf Verwendbarkeit zur Papierfabrikation. R. 25, 142
- *Skita, A., u. W. Berendt, Ueber die Umwandlung der Aniline in Zyklohexylamine und die Isomerie dieser Basen. 26, 227
- *Skola, V., Carboraffin anstatt Blutkohle zu analytischen Zwecken. 25, 254
- *Slator, A., Hefewachstum und alkoholische Gärung bei lebender Hefe. 26, 239
- *Slyke, L. L. van, u. J. C. Baker, Die Darstellung von reinem Kasein. 25, 165
- *— u. A. W. Bosworth, Der Zustand der Eiweißkörper in der Kuhmilch. 26, 240
- *Small, J. C., Die quantitative Bestimmung der löslichen Stärke in Gegenwart von Stärke und den hydrolytischen Spaltprodukten. 26, 230
- *— Eine Methode zur Herstellung löslicher Stärke. 26, 229
- *Smith, C. R., Die Mutarotation der Gelatine usw. 26, 182
- *— F. G., Kornwachstum in α -Messing. 26, 235
- *— C. C. u. A. R. Pickett, Die Ausflockung bei der Flotation. 26, 231
- *W. G., u. A. A. Heimrod, Anwendung des Cottrellprozesses für die Nutzbarmachung des Rauches bei der Silberaffination. 26, 241
- *Smyth, F. H., Eine Untersuchung über Natrium-Bleiverbindungen in Lösungen von flüssigem Ammoniak. 25, 163
- *Snethlage, A., Experimentelle Untersuchung über die Gesetze der Brown'schen Bewegung in einem Gase. 25, 165
- *Sørensen, S. P. L., Untersuchungen über Eiweißkörper. I bis V. 25, 165
- *— Proteinstudien. 25, 166
- *— u. M. Höyrup, Ueber die Darstellung von Eieralbuminlösungen usw. 25, 166

- *Sollmann, T., Lokalanästhetika: Füllen sie Eiweißstoffe? 26, 232
- Sommer, A., Ueber den Erfolg der Behandlung der weiblichen Urethral-Gonorrhöe mit intravenösen Kollargol-Injektionen. R. 25, 219
- *Soref, E., Ueber die schwache Giftigkeit des kolloidalen Arsens. 25, 171
- *Sorkau, W., Zur Kenntnis der Turbulenzreibung. 26, 227
- *Spadolini, J., Inaktivierung und Oberflächenkonzentration von Antikörpern und Fermenten. 26, 184
- Spear, E. B., u. K. D. Kahn, Ausflockung von Gold und Platin auf metallischen Oberflächen. 25, *166; 26, R. 84
- *Spek, J., Studien über den Mechanismus der Gastrulainvasion. 25, 169
- *— Oberflächenspannungsdifferenzen als Ursache der Zellteilung. Beiträge zur Physiologie der Zellteilung 25, 169
- J. van der, Zur Kenntnis des Flockungsvorganges. O. 25, 1
- *Spence, D., Katalysatoren bei der Vulkanisation.
- *Spica, C. L., Ueber die Feststellung des Siebungsgrades von Weizenmehl. 25, 253
- *Spijkerboer, J., Zerstreuung des Lichts und Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe. 26, 231
- Spiro, K., Zur Lehre von der Wirkung der Salze. 26, R. 84, *230
- u. W. Löffler, Milieu und Arzneiwirkung. O. 26, 27
- *Spitzer, G., R. H. Carr u. W. F. Epple, Weiches Getreide, seine chemische Zusammensetzung und die Verteilung des Stickstoffs. 26, 240
- Springer, K., Jodoformtierkohle zur Wundbehandlung. R. 25, 219
- L., Kohle gelb-Glas. 26, R. *185, 190
- Neue Studien und Versuche über die Rotsätze. R. 25, 141
- *Sproat, J. E., Kaolinreinigung. 25, 248
- *Spruit, C., Ueber den Einfluß von Elektrolyten auf die Beweglichkeit von Chlamydomonas variabilis Dangeard. 26, 232
- Spurr, J. E., Beziehung der Erzlagerstättenbildung zur Faltung. R. 26, 220
- Stadlin, W., Ueber einen eigentümlichen Fall des Ueberganges eines Oelfarbenanstrichs in lösliche Form. R. 25, 143
- *Staněk, V., Ueber Carboraffin. — Schlechtes Kochen und Schäumen der Dicksäfte. 25, 254
- *— Beseitigung der Kalksalze aus saturierten Säften. Wiederbelebung des Carboraffins. 26, 187
- *— Ueber die Milch- und Buttersäuregärung des Satturationschlammes. 25, 253
- *— Ueber Gips in den Säften und im Satturationschlamm. Versuche über die Regenerierung des angewandten Carboraffins. 26, 241
- *— Studie über die Beseitigung der Kalksalze aus saturierten Säften. 26, 240
- *Stapelfaser, Ueber Färben und Appretieren der. 26, 238
- *Stark, Ch. S., u. W. M. Dehn, Salze des Helianthins. 26, 227
- Starkenstein, E., Fleckfieberstudien. R. 26, 93
- *— Proteinkörpertherapie und Entzündungshemmung. [Experimentelle und klinische Untersuchungen.] 26, 234
- Stausfield, J., Verzögerte Diffusion und rhythmische Fällung. 25, *166, R. 172
- Stephan, A., Ueber Perkaglyzerinsalben. R. 25, 143
- *Stern, E., Ueber Cumaronharze. 26, 186
- *Stevens, H. P., Vergleichende Methoden zur Bestimmung des Vulkanisationsgrades des Kautschuks. 25, 249
- *— P., Die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1916. 26, 185
- *— H. P., Der Kautschuk im Jahre 1917. Die vergleichsweise Wirkung organischer und anorganischer Beschleuniger bei vulkanisiertem Kautschuk. 26, 237
- *— Einige Probleme der Plantagenkautschukindustrie. Die vergleichende Wirkung von organischen Beschleunigern und Magnesia auf die Vulkanisation von Kautschuk. 26, 237
- Steyer, H., Zur Kenntnis der Amalgame. II. Ueber kolloide Goldamalgame. O. 25, 21
- *Stich, E., Etwas über Schaudämpfung. 26, 241
- *Stiles, W., u. F. Kidd, Der Einfluß der Außenkonzentration auf die Lage des Gleichgewichts bei der Salzaufnahme durch Pflanzenzellen. Vergleich der Absorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Salze durch Pflanzengewebe. 26, 232
- Stocklassa, J., Ueber den Einfluß des Aluminiums auf die Keimung des Samens und die Entwicklung der Pflanzen. R. 25, 216
- G., Ueber die Natur des Wassers in den Zeolithen. R. 25, 216
- *Stoecklin, L., Brot und giftige Mehle. 25, 253
- Straub, H., u. K. Meier, Blutgasanalysen. 25, *169, R. 172; 26, R. 222, *232
- — Der Einfluß der Alkalikationen auf Hämoglobin und Zellmembran. R. 26, 222
- *Straus, F., Ueber Lumineszenz-Erscheinungen bei Pyrazolinderivaten. 25, 163
- *— Ueber die gefärbten Säureadditionsprodukte ungesättigter Ketone. 25, 163
- *Streck, A., Ueber die oligodynamische Wirkung des Kupfers auf Bakterien. 26, 234
- Stemme, H., Profile tropischer Böden. R. 26, 85
- *Strunk, H., u. O. Matthes, Ueber den Nachweis der freien Schwefelsäure im Leder. 25, 219
- *Strutt, E. J., Die Zerstreuung des Lichtes durch Gase und durch feste Körper. 26, 180
- R. J., Lichtzerstreuung durch staubfreie Luft und künstliche Nachahmung des Himmelsblaus. 26, R. 82, *226
- *— Die Zerstreuung des Lichtes durch Luftmoleküle. 26, 226
- *— Zerstreuung von Licht durch feste Körper. 26, 226
- Stühmer, A., Die Vermeidung der Gefahren einer Salvarsanbehandlung. R. 25, 219
- *Stumpf, F., Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen. 25, 163; 26, *227
- Stutzer, A., Die Verwendung von Chlorkalzium bei der Ernährung von Tieren und Menschen. R. 26, 48
- Suess, F. E., Kristallisationskraft und lineare Kraft wechselnder Kristalle. R. 26, 85
- *Süvern, K., Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1917 und 1918. Ueber Stapelfaser. Die deutsche Zellstoffindustrie. 25, 250
- *Suida, H., Polymerisations-Erscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen. 25, 163
- *Sulejkin, W., Elektrische Entladung an der Oberfläche eines Elektrolyten. 26, 227
- *Sulman, H. S., Selektive Adsorption und schaumbildende Stoffe. 26, 230
- *Sumner, J. B., Die Globuline der Jackbohne. 26, 184
- *Svanberg, O., Ueber lösliches Aluminiumphosphat. 26, 227
- *Synthetischer Kautschuk in der Praxis. 26, 237

- *Synthetischer Kautschuk, Acht Jahre Arbeit am. Der Methylkautschuk im Kriege [K. Gottlob]. 26, 237
- *Szily, P. v., u. H. Stransky, Abortive Chemotherapie akuter Ophthalmoblenorrhöen. 25, 171
- *Taggart, A. F., Aufzeichnung von Laboratoriums-Flotationsversuchen. 26, 235
- *Tammann, G., Ueber Anlauffarben von Metallen. 26, 235
- Die Entstehung des muscheligen Bruches. 26, 237
- Chemische Eigenschaften von Mischkristallreihen. R. 25, 171
- *Teck, Klärung der Rohrsäfte. 25, 254
- u. Adams, Klärung und Entfärbung der Rohrsäfte in Hawaii. 25, 254
- *Teller, Kollargolbehandlung bei Grippe. 25, 171
- Tengl, F., Ueber die Gültigkeit des Rubner'schen Wachstumsgesetzes in verschiedenen Tierklassen. R. 25, 94
- *Tergau, G. W., u. A. C. Binnendyk, Ueber Einfluß einiger Salze auf das Färben von Zellulose mit Benzopurpurin 4 B. 26, 236
- *Terry-Differential-Flotationsprozeß, der. 26, 184
- Thaler, J., Behandlung von Skorbut mit Elektragol. R. 25, 219
- The Svedberg, u. G. Börjeson, Kolloidsynthese mittelst des Wellenstromlichtbogens. O. 25, 154
- *Thomae, C., Katalytische Wirkung von Eisenoxyd auf Rohrzucker. 26, 227
- *Thomas, A., Eine bemerkenswerte Wirkung von Bromiden auf die Betätigung von Malzamyase. 25, 251
- Thomas, A. W., u. J. D. Garard, Die Unzuverlässigkeit der Bestimmung der elektrischen Ladung von Kolloiden durch Kapillarität. 25, *166; 26, R. 82
- *Thoms, H., Bewegungsvorrichtung zur Ausführung der Gleitdialyse. 25, 167
- u. H. Michaelis, Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels. 25, 250
- Zum Spirochätennachweis bei Syphilis. R. 25, 144
- *Thumm, E. E., Bemerkungen über elektrische Fällungsapparate. 26, 241
- Toch, M., Beton als Konstruktionsmaterial in der chemischen Technik. R. 25, 256
- Toennissen, E., Ueber die chemische Beschaffenheit der Bakterienhüllen usw. 26, R. 92, *233
- *Töllner, K., Verfahren zur Herstellung haltbarer, Kohlensäure entwickelnder Backpulver. 25, 253
- *Tolman, R. C., R. H. Gerke, A. P. Brooks, A. G. Herman, R. S. Mulliken, u. H. D. W. Smyth, Zusammenhang zwischen der Intensität des Tyndallstrahles und der Teilchengröße. 26, 230
- u. R. S. Bracewell, Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. II. Die Quellung des Fibrins in Alkalien. 26, 230
- u. A. E. Stearn, Der molekulare Mechanismus des kolloiden Zustandes. I. 25, *166; 26, R. 84
- u. A. S. Stearn, Quellung von Fibrin in Säuren. I. R. 25, 214
- u. E. B. Vliet, Ein Tyndallmeter zur Untersuchung disperser Systeme. 26, 182
- Tomaszewski, Z., Ueber die chemischen Erreger der Magendrösen. I. R. 26, 91
- *Torrance, D. M., u. N. Knight, Der Zustand von Doppelsalzen in wässrigen Lösungen. Die Diffusion von Doppelsalzen. 26, 227
- Traube, J., Glyzerienersatz. R. 25, 143
- Kolloide Vorzüge beim Binden des Gipses. Strukturen in Gips. O. 25, 62
- *— Die in der Kolloidchemie gebräuchlichen Ausdrücke. 25, 163
- Die Oberflächenaktivität der Hämologen des Hydrochinins und deren Toxine. 26, R. 223, *234
- *— Physikalische und chemische Theorien. 25, 163
- Die physikalische Theorie der Arzneimittel und Giftwirkung. 26, R. 223, *234
- *— u. H. Rosenstein, Ueber die Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf Pflanzensamen. 26, 233
- Travers, A., Kolorimetrische Bestimmungen des Wolframs. R. 26, 85
- *Tripiet, R. D., u. Toquet, Ueber die Mischbarkeit des Phenols und alkalischer Flüssigkeiten. 26, 227
- Troendle, A., Ueber die Durchlässigkeit des lebenden Protoplasmas für einige Salze. 25, *169; 26, R. 91
- *Truog, E., Aktive und latente Bodensäure. Azidität von Humussäuren. 25, 168
- *Tsakalotos, D. E., u. D. Dalmas, Die rote Jod-Tanninreaktion. 26, 230
- u. S. Horsch, Studien über Aspirin. V. 25, *163; 26, R. 82
- *Tschaplowitz, F., Wärmeleitung von Tonstoffen. 25, 248
- *Tschermak, G. v., Der chemische Bestand und das Verhalten der Zeolithe. 25, 168; 26, 231
- Tschermack, G., Ueber die gleichzeitige Abscheidung von zweierlei Kieselsäuren aus demselben Silikat. R. 26, 86
- Twiss, D. F., Die Chemie der Kautschukvulkanisation. Vulkanisationsbeschleuniger. 25, 249
- *— Kautschuk als Kolloid. Die natürlichen Vulkanisationsbeschleuniger des Parakautschuks. 26, 185, *228
- *Ubbelohde, L., u. S. Eisenstein, Herstellung von Fettsäuren für Seifen aus hochmolekularen Teilen des Erdöls. 26, 239
- *— u. W. Roederer, Das Entleimungsverfahren zum Weichmachen von Papiergeweben. 26, 239
- *— u. W. Roederer, Fettspaltung mit sulfoaromatischen Fettsäuren. 25, 251
- *Uebele, G., Handlexikon der tierärztlichen Praxis. B. 25, 96
- *Ulbrichs, B., Ueber kombinierte Gold- und Strahlenbehandlung bei der Drüsentuberkulose. 26, 234
- Unger, R., Ueber den Einfluß der Temperatur auf Wirkungsstärke und Oberflächenaktivität der Narkotika. R. 94; 25, *169
- *Unna, E., Mikroskopisch-färberischer Nachweis von Weizen-, Roggen- und Kartoffelstärke nebeneinander. 25, 167
- *— Salbengrundlagen. 26, 240
- Uras, F., u. R. Brandt, Beiträge zur Frage der Goldsol-Reaktion in Liquor cerebrospinalis. R. 26, 223
- Urban, K., Zur Behandlung des Tetanus. R. 25, 220
- *— Ueber ammoniakalisches Schäumen der Nachproduktefüllmassen. 26, 240
- Urechia, J., u. U. Jorgulescu, Die Kolloidprobe mit Mastix nach Emanuel für die Spinalflüssigkeit. R. 25, 254
- *Utz, Chemie und Technologie des Kautschuks in den Jahren 1916/17. 25, 249
- *— Chemie und Technologie des Kautschuks und der Guttapercha im Jahre 1918. 26, 237

- *Vageler, Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie. 26, 235
- *Valentin, F., Ueber die fettähnlichen Substanzen im Glaskörper des Pferdeauges. 26, 233
- *Vandeveld, A. J. J., Die Sterilisierung des Mehles im Hinblick auf die Brotgärung. II. Mitteilung. 26, 240
- *Vautier, E., Bemerkungen zu einigen Vorgängen bei der Analyse der Hefe. Sauerteig und Hefe. 26, 239
- Veil, W. H., Ueber intermediäre Vorgänge beim Diabetes insipidus. R. 26, 93
- *Venable, E. P., u. L. V. Giles, Basisches Zirkonylchromat. 26, 181
- *Verfahren von Miles, das, Zur Säurebehandlung der Kloakenwässer. 25, 253
- *Vernes, A., Ueber die Fällung eines organischen Kolloids durch normales oder syphilitisches Menschenserum. 25, 171
- *— Ueber das kolorimetrische Maß der syphilitischen Infektion. 25, 171
- *— Syphilitische Zahlen. Das graphische Schema des Syphilitikers. 26, 184
- u. R. Douris, Einwirkung von Eisenrhodanid auf normales menschliches Serum. R. 26, 91
- Verzár, F., Untersuchungen über den Zusammenhang verschiedener Stoffwechselprozesse bei *Bacterium coli commune*. R. 26, 92
- Kontraktion und Starre des quergestreiften Muskels nach Untersuchungen mit vitalen Farbstoffen. 25, *169; 26, R. 91
- Vészi, J., Die physikalisch-chemische Theorie der Narkose. 25, *171; 26, R. 92
- *Vieser, F., Materialbedarf, Korngröße der Zuschlagstoffe und Dichtigkeit des Betons. 25, 248
- *Viola, C., Ueber die Gesetze von Curie und Haüy. 26, 180, *231
- *Visser, S. W., Ueber die Beugung des Lichtes bei der Bildung von Halos. 25, 167
- *Vlès, F., Ueber einige optische Eigenschaften der Bakterienemulsionen. Ueber die Lichtdurchlässigkeit der Emulsionen von Bakterien und Blutkörperchen. 26, 233
- Voigt, Dunkelfeld-Untersuchung über das Schicksal intravenös injizierten kolloiden Silbers. R. 25, 254
- *— A., Ueber Gewinnung von Knochen- und Lederleim. 26, 238
- *— J., Ueber die Verteilung des kolloiden Jodsilbers im Säugetierkörper nach intravenöser Injektion. 25, 171
- *— Die Desinfektionswirkung des kolloiden Jodsilbers bei Typhusbehandlung. 25, 171
- *— Ueber das Verhalten geschützter Silberhydrosole in Elektrolytlösungen und Blutserum. R. 26, 93, *230
- *— W., Struktur und Elastizitätstheorie regulärer Kristalle. I. 25, 161; 26, 231
- *Vollmann, Tetralin, ein neuer Terpentinölersatz. 26, 186
- Voraberger, R., Ein Beitrag zur Herstellung von Spinnpapier. R. 26, 95
- Vorländer, D., Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. R. 26, 82, *230
- u. J. Ernst, Ueber rhythmisches Erstarren. R. 26, 82, *181
- *Vries, O. de, Der Gebrauch von Aräometern zur Bestimmung des Kautschukgehaltes im Milchsaff. 26, 185
- *— Einige Bemerkungen über das Altern von vulkanisiertem Kautschuk. I. Veränderungen bei erhöhter Temperatur. 26, 237
- *Vries, J. J. O. de, Einige Notizen über die Reifung des Käse. 26, 240
- *— O. de, u. H. J. Hellendoorn, Ueber die bleibende Dehnung des Kautschuks. 25, 249
- *— — Die Zugfestigkeit von Kautschuk-Schwefelmischungen. 26, 185
- *Vulkanisierungspatente. 25, 249
- Wachter, F., Intravenöse Kollargoltherapie bei Influenzapneumonie. 25, *171; 26, R. 93
- *Waentig, E., Ueber die Färbung der Wolle und Seide mit starken Säuren. 26, 186
- *Wagner, H., Bronze-, Atlas- und Reflexfarben. 26, 236
- Ueber die Analyse von Farbblacken und Farbgemischen. R. 26, 219
- u. Jauregg, Erfahrungen über Kriegsneurosen. R. 25, 174
- *— u. G. Schöler, Bestimmung von Leim neben koagulierbaren Eiweißstoffen in Futtermitteln usw. 26, 240
- *Walker, F. W., Bestimmung der Feinheit keramischer Rohmaterialien. Abbinden von Zementen und Mörteln. 25, 248
- *Walpolé, G. St., Gegendiffusion in wässrigen Lösungen. 25, 166
- Walter, M., Zur Pharmakologie der digitalisartigen Verbindungen. 25, *171; 26, R. 93
- W., Zur Theorie der Adsorptionstheorie und über ein kolloides Kohlepräparat. R. 25, 254
- *Walton, H. G., Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen durch Holzkohle. 25, 247
- *Ware, E. E., u. R. E. Christman, Untersuchung über die Einwirkung des Lagerns auf gemischte Farben. 25, 249
- *Washburn u. Dahlberg, Der Einfluß des Salzes auf die Veränderungen, welche in Kühlhausbutter auftreten. 25, 253
- Wassermann, A. v., Ueber den Gasbrand. R. 26, 93
- *Waterman, H. J., Ueber die Entstehung eines Niederschlags beim Gebrauch von Schmieröl. 26, 239
- *Wattebled, F., Vergleich der verschiedenen Methoden der Ziegelfabrikation. 26, 185
- *Wavelet, J., Der Milchsaff von Hevea. Beschreibung des Verfahrens der progressiven anaeroben Koagulation. Einige Bemerkungen zu den Arbeiten von Stevens, Kratz und Flowers über die Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger. 26, 237
- *Weber, L., Theorie der Vulkanisation. 26, 238
- *Wedekind, E., u. H. Rheinboldt, Zur Farbedispersitätsgrad-Regel von Wo. Ostwald. 26, 182
- *— Die Kongofarbstoffe und die Adsorption. 25, 166; 26, 230
- *Wegelin, A., Papierfärberei-Technik. Schwarzfarben. 26, 238
- Wegner, M., Algen als Wattersatz. R. 25, 142
- *— Fettsäure- und Harzsäurebestimmung in leimhaltigen Waschmitteln. 25, 251
- *Weigel, O., Die Wasserbindung in den Zeolithen. 26, 231
- *Weigert, F., Ueber Lichtwirkungen in Kristallen. 25, 161
- *— Ueber einen neuen Effekt der Strahlung in lichtempfindlichen Schichten. 26, 236
- *Weil, A., Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaus. 26, 233
- *— u. A. Felix, Zur Frage der Spezifität der X-Stämme bei Fleckfieber. 25, 171

- Weiland, H. J., Das Aequivalentleitungsvermögen der Elektrolyte in verdünnter wässriger Lösung. III. R. 26, 85
- *Weinland, R., Ueber die Eisenverbindungen einiger Phenole und organischer Säuren. 26, 227
- * — u. K. Zimmermann, Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen o-Oxysäuren. 26, 227
- *Weinwurm, E., Ueber Trockenhefe. 25, 253
- Weise, G. L., Ueber die Bereitung von kolloidem Quecksilber durch kathodische Zerstäubung. O. 25, 97
- *Weiser, H. B., u. J. L. Sherrick, Absorption durch Niederschläge. 26, 230
- Weissenberger, G., Ueber das Auftreten von Nebeln bei Kondensationsprozessen. O. 26, 212
- Zur Nomenklatur der Kolloide. O. 25, 230
- *Weizsäcker, V. v., Einige Beobachtungen über die Verteilung sowie die arbeitssteigernde Wirkung von Herzglukosiden. 25, 171
- *Wells, P. V., u. R. H. Gerke, Eine Oszillationsmethode zur Messung der Größe ultramikroskopischer Teilchen. 26, 182
- *Weltmann, O., u. H. Molitor, Ueber beschleunigte Agglutination mittelst eines modifizierten Typhus-Paratyphusdiagnostikums. 25, 171
- *Wessling, H. L., Die Bestimmung und Verteilung der Feuchtigkeit im Brote. 25, 253
- *Wester, D. H., Eigenartiger Verlauf der ureolytischen Wirkung eines auf 37° erwärmten Sojabohnenextraktes. 26, 234
- *Westgren, A., Die Veränderungsgeschwindigkeit der lokalen Teilchenkonzentration in kolloiden Systemen. Zweite Mitteilung. Zur Kenntnis der Koagulation. 26, 230
- * — u. J. Reitschötter, Zur Koagulation grobdispenser Goldhydrosole. 25, 166
- *Weyman, G., Das Verhältnis zwischen der Molekularstruktur von Eisenoxyd und seinem Verhalten zu Schwefelwasserstoff. 26, 230
- Whitby, St., Feuchtigkeit im Rohkautschuk. 26, 250
- * — Unterschiede bei Hevea brasiliensis. 23, 238
- *White, E. C., u. S. F. Acree, Ueber die Chinophenolattheorie der Indikatoren. 25, 163
- *White, H. A., Fettamalgamation von Gold. 26, 185
- *Wibaut, J. P., Ueber das Verhalten des Schwefels gegen kohlige Substanzen bei hoher Temperatur. 26, 181
- *Wiegner, G., u. M. G. Melo, Ueber eine neue Methode der Schlammanalyse. 25, 167
- *Wieland, H., Ueber küpenartige Reduktionsprodukte der Triphenylmethanfarbstoffe. Zur Oxydation der sekundären und tertiären aromatischen Amine. 26, 227
- Wien, W., Neuere Entwicklung der Physik und ihrer Anwendungen. B. 25, 256
- Wiesent, L., Die neuesten Fortschritte in der Erkenntnis der Eigenschaften der Materie. B. 25, 95
- *Wiessner, Fr., Erfahrungen und Versuche mit Ersatzschmiermitteln. 25, 251
- *Wigand, A., Die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre. 26, 231
- *Wilhelm, G., Kautschukgewinnung, Regeneration des Kautschuks, Vulkanisation und Kautschukersatzherstellung. 26, 238
- *Will, W., Zur Frage der Beurteilung von Nitrierzestoff auf Brauchbarkeit für die Pulverfabrikation mit Hilfe einer Viskositätsbestimmung. 26, 238
- *Williams, A. E., Dissoziation von Kalziumsulfat usw. 25, 248
- *Williams, A. E., Die Entwicklung der rubinroten Farbe im Glase. 26, 236
- * — A. M., Die Adsorption von Gasen bei niedriger und mittlerer Konzentration. 26, 180, 181, *227, 228
- *Willstätter, R., Verfahren zur Darstellung von Lipasepräparaten. 26, 239
- u. A. Stoll, Ueber das Verhalten des kolloiden Chlorophylls gegen Kohlensäure. R. 26, 92
- — Ueber Peroxydase. 25, *163; 26, R. 92
- *Wilson, J. A., Die Absorption. 26, 228
- * — Theorie und Praxis der Lederchemie. 26, 236
- * — Die Zurückhaltung von Zuckern bei der Diffusion von Säuren in Gelen. 26, 230
- * — u. E. J. Kern, Die Nichtgerbstofffrage. 25, 249
- *Windisch, W., u. W. Dietrich, Ueber Art und Entstehung und physikalische Bedeutung der Azidität beim Keimen der Gerste. Ueber die Trübungen usw. der Dünubierte. 25, 251
- — Ueber oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen höherer Homologen der Fettsäurereihe usw. O. 26, 193
- * — u. V. Beermann, Ueber Schaumbildung und Schaumhaltung, Trübungen und Farbstoffe der Würze. 26, 239
- * — u. W. Dietrich, Die Beeinflussung der Gärung und des Hefelebens durch oberflächenaktive Stoffe. 26, 239
- — Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. I. 26, *186, R. 219, *230
- * — — Neue Wege zur Bestimmung der Azidität in Würzen, Bieren und anderen physiologischen Flüssigkeiten. II. Untersuchungen an Phosphatgemischen unter Benutzung oberflächenaktiver Körper alkalischer Natur als Titrationsindikatoren. 26, 230
- * — u. O. Goldacker, Ueber die Umsetzungen der Brauwassersalze mit den Salzen des Malzes, bzw. der Würze, insbesondere über das Schicksal des Gipses des Brauwassers beim Brauen. 26, 239
- Winter, H., Die Streifenkohle. 26, *183, R. 220
- *Winterstein, H., Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung narkotischer Stoffe. [Nach Versuchen von Fr. Else Hirschberg.] 26, 233
- *Wirkung der Temperatur, der Deformation und Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle. 26, 185
- *Wisdom, R. H., Eine Untersuchung über die verhältnismäßige Affinität für Baumwolle von Gerbstoffen. 26, 185
- *Witt, J. C., Die kolloiden Produkte der Reaktionen zwischen Kaliumdichromat und Stannosalzen. 25, 166
- Witte, F., Zur Behandlung der Grippe mit Kollargol. 25, *171, R. 254
- Wöhler, L., Ueber die Selbstexplosion von Holzkohle in doppelwandigen Gefäßen für die Aufbewahrung flüssiger Sauerstoffe. R. 25, 214
- *Wöllmer, W., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Würzen und Bie. 25, 251
- *Wohlgemuth, J., Ueber den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. Schlußwort an Fr. G. Woker. 26, 233
- *Woker, G., Zur Theorie der Diastasewirkung. 26, 233
- * — u. H. Maggi, Zur Frage der Diastasemodell-Eigenschaften des Formaldehyds. 26, 184
- Wolff, G., Silberpräparate gegen Genickstarre. R. 25, 254
- H., Zur Kenntnis der Kumaronharze. R. 26, 95

- *Wolff, H., Neue Materialien für die Lackindustrie. Fragmente zur Chemie und Physik der Harze. 25, 251
- *— Ueber Verdickung von Ständöl mit Farben und deren Verhütung. Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken. Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit. 26, 239
- *— W., Zur Grippetherapie, insbesondere mit Fulmarin. 25, 171
- *Wood, J. T., Mitteilung über Trypsin und ein neues Verfahren zur Reinigung von Enzymen. 26, 233
- *— R. W., Optische Eigenschaften homogener und körniger Schichten von Natrium und Kalium. 26, 181
- *— Die Zerstreuung von Licht durch Luftmoleküle. 25, 161
- *Woodmansey, A., Einige Wirkungen feuchter und trockner Hitze auf Wolle. 25, 250
- *— Absorption und Festgehaltenwerden von Seife durch Wolle. 26, 236
- *Woodward, H. E., u. C. L. Alsberg, Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und hämolytischer Wirksamkeit von Saponinlösungen. 26, 184
- *Worden, E. C., Zelluloseazetat. 26, 239
- *Woudstra, H. W., Brown'sche Bewegung und Koagulation kolloider Lösungen. 25, 166
- *Würzner, K., Die physikalischen Grundlagen des Abbindens und Erhärtens. 26, 236
- Wurm-Reithmayer, Welche Eigenschaften müssen die für den Bromöldruck verwendbaren Bromsilber- und Gaslichtpapiere besitzen? R. 25, 255
- Wuth, O., Beitrag zur biologischen Kenntnis des Oedemgiftes. R. 26, 92
- Wysor, D. C., Aluminiumhydrat in den Bauxitlagern von Arkansas. R. 26, 220
- Yamada, M., Studien über die Blutgerinnung usw. R. 25, 95
- *Yancey, H. F., Ilsemannt. 26, 183
- *Young, G. J., Weshalb flotieren Mineralien? 26, 185
- S. W., u. N. P. Moore, Laboratoriumuntersuchungen über sekundäre Sulfiderzanreicherung. I. R. 26, 220
- *Zänker, Die Beeinflussung der Waschwirkung von Seife und Seifenpulver durch Wasserglasfüllung. 26, 186
- *— W., Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe. 26, 185, *230
- *— -Barmen, W., Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe. 25, 166
- *Zänker, W., u. K. Schnabel, Versuche zur Bestimmung schwefelsäurebildenden Schwefels in Handelsfarbstoffen. 25, 249
- *Zaepffel, Ueber die Osmose. 26, 228
- *Zeehuisen, H., Ueber den Zusammenhang bei Riechstoffen zwischen der elektrischen Aufladung bei Verstäubung und der Geruchsintensität. 26, 233
- *Zeigler, W. L., Differentialflotation von Blei und Zink. 25, 247
- *Zerban, F. W., u. E. C. Freeland, Ueber die Darstellung einer aktiven entfärbenden Kohle aus Kelp. 25, 254
- *Zerner, E., Ueber den Chemismus der alkoholischen Gärung. 26, 239
- *— F., Zur physikalischen Theorie der Kometenschweife. 26, 231
- Zerr, G., Ueber die Schutzmittel gegen Rostbildung. R. 26, 96
- *Zies, E. G., E. T. Allen u. H. E. Merwin, Einige bei der sekundären Kupfersulfidanreicherung auftretende Reaktionen. 26, 235
- *Zikes, H., Neue Methoden der Zählung von Mikroorganismen, um verschiedene Arten in etwa gleicher Zellenzahl zur Aussaat zu bringen. 26, 233
- Zimmermann, O., Ueber Ruhrbehandlung mittelst Toxinausflockung. 25, *171; 26, R. 93
- *Zipfel, H., Die Wiedergewinnung von gebrauchten, gefärbten Agarnährböden auf kaltem Wege ohne Filtration. 25, 167
- Zlocisti, Th., Skeptisches zur Bolustherapie. R. 25, 254
- *Zollikofer, Cl., Ueber die Wirkung der Schwerkraft auf die Plasmaviskosität. 25, 169
- *Zorád, St., Verschiedenartige Behandlung der Stärkemilch. 25, 253
- *— Herstellung eines haltbaren Trockenproduktes aus rohen zerkleinerten Kartoffeln usw. 25, 253
- *Zschimmer, E., Probleme der Glasforschung. 25, 248
- Zsigmondy, R., Zur Aufklärung. O. 26, 67
- Kolloidchemie. B. 25, 46
- Ueber „Lösungstheorie“ und „Suspensionstheorie“. O. 26, 1
- *— und G. Jander, Die chemische Analyse mit Membranfiltern. 26, 230
- *Zusammensetzungen von Leim, Die verschiedenen, in der Industrie. 26, 186
- *Zwaardemaker, H., Die Bedeutung des Kaliums im Organismus. 25, 169
- *— Radioantagonismus und Ionengleichgewicht. 26, 226
- *— u. F. Hogewind, Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Gelen. 26, 181

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. XXV und XXVI (1919–1920)

O. = Original-Abhandlung, P.B. = Patentbesprechungen, B. = Bücherbesprechung.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (25 oder 26), die zweite die Seitenzahl an.

- Absättigungselemente der Atome, die variablen, Korselt. B. 26, 96
- Abziehbilder mittelst Tiefdruckes, Schaar. 26, 94
- Adsorbierbarkeit, die, der sogen. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien, Michaelis u. Rona. O. 25, 225
- Adsorption und Löslichkeit, Lundelius. O. 26, 145
— von Metallen durch Glas, angebliche, Scheringa. 25, 171
— von Wasserdampf u. Gasen durch Glas, Scheringa. 26, 218
- Adsorptionstherapie, zur Theorie der, Walter. 25, 254
— -verbindungen des Kupferhydroxyds, Berczeller. 25, 171
- Aequivalentleitungsvermögen der Elektrolyte in verdünnter wässriger Lösung, Weiland. 26, 85
- Aetherhypothese, eine, Borelius. 26, 39
- Agar-Agar, Analyse, Reinigung und einige chemische Eigenschaften von, Fellers. 26, 94
- Agglutination, über, Bauer. 26, 44
— roter Blutkörperchen, über die, Radsma. 25, 94
— spezifische, Bedeutung der Salze für die, Lange. 26, 90
- Aggregatzustand, Studien über den, IV, Schryver u. Speer. 25, 213
- Agrikultur-Chemiker, Laboratoriumsbuch für, Metge. B. 25, 47
- Albumin, denaturiertes, Konkurrenz der Ionen bei der Fällung des, Michaelis u. Rona. 26, 42
- Aleuron, über Quellung und Lösung von, Hooker u. Fischer, O. 26, 49
- Algen als Watteersatz, Wegner. 25, 142
- Alkaloidadsorption in Drogen und in der pharmazeutischen Praxis, Palme. 25, 143
- Alkaloide u. Salze, Antagonismus zwischen, in bezug auf Permeabilität, Osterhout. 26, 221
- Altern, über das, Rössle. 26, 91
- Alterungsversuche, systematische, mit verschiedenen Stärkelösungen usw., Sallinger. O. 25, 111
- Aluminiumhydrat in den Bauxitlagern von Arkansas, Fermor u. Wysor. 26, 219, 220
- Aluminiumion, Einfluß auf Keimung des Samens und Pflanzenentwicklung, Stocklassa. 25, 216
- Amalgame, zur Kenntnis der, II. Paal u. Steyer. O. 25, 21
- Amine, proteinogene, zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der, Abelin. 26, 44
- Aminosäuren und Polypeptide, Verhalten gegen Neutralsalze, Pfeiffer. 26, 142
- Ammoniakbestimmung im Harn, über, Pincussohn. 26, 218
- Ammoniumsilikat, Schwarz. 25, 172
- Anaphylaktischer Anfall, Studien zur Entstehung des, Schmidt. 26, 91
- Anaphylaxie, über, Rössle. 26, 223
- Anisdruck, der, Fleck. 25, 141
- Anlauffarbe im Auskopierprozeß, Entstehung der, Formstecher. 25, 142
- Antigenen und Antikörper, Versuche mit, an der überlebenden künstlich durchströmten Leber, Hahn u. v. Skrasslik. 26, 221
- Arsenspeicherung nach Einverleibung von Salvarsan, Bergmann. 26, 45
- Arzneimittel- und Giftwirkung, physikalische Theorie der, Traube. 26, 223
— -wirkung und Milieu, Löffler u. Spiro. O. 26, 27
- Asbest zu Appreturzwecken, Anonym. 25, 142
- Asbestpulver, Verwendung von, Rosenberg. B. 25, 47
- Aspirin, Studien über, Tsakalotos u. Horsch. 26, 82
- Atomphysik, über, Debye. 25, 212
- Atomtheorie, die, in ihrer neuesten Entwicklung, Grätz. B. 26, 143
- Aufklärung, zur (betr. Varga: Analyse der Metallhydrosolen), Zsigmondy. O. 26, 67
- Auflösungsvermögen, das photographische, Huse. 26, 47
- Aufschwemmungen, wässrige, humoser Böden, die Hysteresis der, Puchner. O. 26, 159
- Aufstieg im Filtrierpapier, kapillarer, Beziehung der Steigzeit und Steighöhe zur Konzentration beim, Schmidt. O. 26, 152
- Ausflockung von Gold und Platin auf metallischen Oberflächen, Speer u. Kahn. 25, 214
- Ausflockungsmethode Sachs-Georgi, Bedeutung für die Serodiagnose der Syphilis, Hauck. 26, 222

- Auskopierpapierbilder, Tonung durch Selen oder Tellur, Florence. 26, 47
- -prozeß, die chemische Grundlage des, Formstecher. 25, 141
 - -Einfluß der Lichtstärke und des gelben Lichtes im, Formstecher. 26, 190
- Azetalddehyd-Glyzerin-Zuckerspaltung, Wirkungsweise der Abfangmethode bei der, Neuberg u. Hirsch. 26, 221
- Aziditätsbestimmungen mit den Homologen der Fettsäurereihe, Windisch u. Dietrich. 26, 219
- Backpulver, Rolle des Kalziumkarbonates im, Haas. 25, 143
- Bänderung, rhythmische, Versuche über, Holmes. 26, 83
- Bakterien, über, welche die fraktionierte Sterilisation lebend überdauern, Eckelmann. 26, 86
- Bakterienadsorption, über spezifische, Eisenberg. 25, 217
- hüllen, chemische Beschaffenheit der, Toennissen. 26, 92
 - Katalyse, über, Jacoby. 26, 89
- Ballonstoffe, gummierte, Gasdurchlässigkeit, Frenzel. 26, 40
- Baryumsuperoxyd, Zersetzung von, Hedvall. 26, 223
- Bauxitlager von Arkansas, Vorkommen und Entstehung, Mead. 26, 220
- Belladonna-Gruppe und der mydriatische Wirkungswert: „die My-Zahl“ des Atropins, Kunz-Krause. O. 25, 136
- Beton als Konstruktionsmaterial in der chemischen Technik, Toch. 25, 256
- Biologie, die physikalischen und chemischen Grundlagen der, Eichwald u. Fodor. B. 26, 192
- Bleicherde, Erhöhung der Entfärbkraft von, Kern. 25, 143
- Blutagarplatten, Verwendung bei Bestrahlungsversuchen, Hausmann. 25, 174
- analyse, zur Methode der chemischen, Richter-Quittner. 26, 85, 219
 - farbstoff, Spektralanalyse und Metall-Reaktionen, übereinstimmende, Richter. O. 25, 208
 - fettgehalt bei der Narkose, Berczeller. 26, 44
 - gasanalysen, Straub u. Meier. 25, 172; 26, 222
 - gerinnung, Beitrag zur Lehre von der, Schilling. 26, 91
 - -histologische Vorgänge bei der, Jolly. 26, 89
 - -Studien über, Yamada. 25, 95
 - kalkgehalt bei kalkbehandelten Katzen, Heubner u. Rona. 26, 88
 - kohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen, Salus. 26, 224
 - konzentration, Abhängigkeit vom Blutdruck, Nagy. 25, 94
 - körperchen, rote, Einfluß auf die innere Reibung des Blutes, Beck. O. 25, 109
 - plasma, Vorkommen von gebundenem Chlor im, Falta u. Richter-Quittner. 26, 86
 - serumeiweißkörper, über Wirkung von Säuren auf den Zustand der, Belák. 26, 86
 - zucker, zur Kenntnis des, Krok. 26, 89
- Böden, Profile tropischer, Stremme. 26, 85
- Bodenadsorption, zur Kenntnis der, Hissink. 26, 44
- analyse, mechanische, neue Methode zur, Odén. 25, 215
 - kolloide, die, Ehrenberg. B. 25, 220
 - sorption, zur Kenntnis der, Ramann u. Spengel. 26, 85
- Bohnermassen, Lüdecke. B. 25, 47
- Bolustherapie, septisches zur, Zlocisti. 25, 254
- Brennen keramischer Waren, über die Vorgänge beim, Pukall. 26, 189
- Broken-Hill-Lagerstätten, Neusüdwales, Geologie der, Moore. 26, 220
- Bromöldruck, zur Technik des, Lämmermann. 25, 175
- Bromsilber- u. Gaslichtpapiere, Eigenschaften für den Bromöldruck, Wurm-Reithmayer. 25, 255
- Brot, Beiträge zur Kolloidchemie, Ostwald u. Lüers. O. 25, 26, 82, 116, 177; 26, 66
- Brotbereitung, kolloidchemische Probleme bei der, Ostwald. O. 25, 26
- Brown'sche Bewegung im Felde der schwarzen Strahlung, über die, Fokker. 26, 40
- Bücherbesprechungen: 25, 45, 95, 220, 256; 26, 48, 96, 143, 191, 224
- Calziummengen, kleine, Bestimmung in Tierstoffen, Dienes. 26, 42
- Cetraria islandica als Schutzkolloid, Gutbier u. Sauer. O. 25, 145
- Chininausscheidung im Kaninchenharn, über, Löwenstein u. Kasian. 26, 222
- Chlor, gebundenes, Vorkommen in den Körperflüssigkeiten, Falta. 26, 86
- Chlorkalzium, Anwendung und Wirkung beim Menschen, Adler u. Pollak. 25, 216
- Verwendung bei Ernährung von Tieren und Menschen, Stutzer, B. 26, 48
- Chlorophyll, kolloides, Verhalten gegen Kohlensäure, Willstätter u. Stoll. 26, 92
- Chlorsilberdrucke, farbig entwickelte, Liesegang. 25, 175
- Choleval, Pundt. 25, 174
- neues Antigonorrhöikum, Schlenzka. 25, 219
 - unsere Erfahrungen mit, Gustafsson. 25, 218
 - und Argaldon bei akuter Gonorrhöe, Schindler. 25, 219
- Chromatophorenfarbstoffe der Pflanzen, Kylin. 26, 89
- Chromhydrat, Entwicklung und Oxydation in alkalischer Lösung, Bourion u. Sénéchal. 26, 40
- Colloids, use in health and disease, Searle. B. 26, 224
- Desinfektionskraft von Elementen und chemischen Verbindungen, Friedenthal. 26, 45
- vermögen der Metalle und seine Ursachen, besonders des Kupfers, Messerschmidt. 26, 92
- Desmidaceen, die Kultur der, Pringsheim. 26, 90
- Diabetes insipidus, über intermediäre Vorgänge beim, Veil. 26, 93

- Diffusion von Elektrolyten in Gallerten, I, II, v. Fürth u. Bubanovic. 25, 212
- verzögerte und rhythmische Fällung, Stansfield. 25, 172
- vitale, von Säuren und Salzen, Photakis. 26, 90
- Digitalisartige Verbindungen, zur Pharmakologie der, Walter. 26, 93
- Disperse Systeme, zur Optik, Lifschütz u. Beck. O. 26, 10, 58
- Dispersitätsgrad der Stärkelösungen, Einfluß auf die sog. Stärkekoagulation, Sallinger. O. 25, 79*
- Dolomitisierung in Kalken des Rhein. Schiefergebirges, Behr. 25, 173
- Dunkelfeld-Untersuchung über intravenös injiziertes kolloides Silber, Voigt. 25, 254
- Dünndarm, isolierter, Blutwirkung auf den, Dittler. 26, 86
- Ei, befruchtetes, Einfluß der Meerwassersalze auf die Permeabilität des, Herlant. 26, 87
- Eisenhydroxydsole, Fällung, Haltbarkeit und Konstitution, Neidle. 25, 213
- -oxyd-Zellulose, Haerting. O. 25, 74
- Eisenoxydul-Ueberzug als Rostschutz, Barff. 26, 187
- Eiweiß, über den artspezifischen Bau von, Herzfeld u. Klinger. 26, 221
- -körper, Chloraminreaktion der, Briggs. 26, 40
- -körper der Kuhmilch, physikalisch-chemischer Zustand der, Palmer u. Scott. 26, 85
- Elbers'sche Indigograu, das, Haller. O. 25, 49
- Elektrargolinjektionen bei Erysipel, Attina. 25, 173
- Elektrolyt-Adsorption durch Kohle, Rona u. Michaelis. 26, 83
- -koagulation, über die Rolle der Wertigkeit bei der, Ostwald. O. 26, 28, 69
- Elektron, der Streit um das, König. 25, 90
- Elementarkorn einer photographischen Platte, physikalische Kennzeichen, Hodgson. 26, 47
- Emailherstellung, Winke für Versuche zur, Denmead. 26, 188
- Emulsionen, Homogenisiervorrichtung für, P. B. 25, 176
- aus Leimlösungen, Herstellung haltbarer, sich nicht entmischender, Plinatus. P. B. 26, 96
- Emulsionstherapie, I, Mansfeld. 25, 219
- Endomose, elektrische, schmelzflüssigen Kochsalzes in Kohle, Ostwald. O. 25, 115
- Enteweißungsmethoden bei der chemischen Blutanalyse, Richter-Quittner. 26, 85
- Entwicklung, Rätsel der physikalischen, Liesegang. 26, 47
- Enzym u. Substrat, Verbindung von, Northrop. 26, 221
- Epidermien einiger Neuropteriden des Karbons, Gothan. 26, 43
- Erepsin, Wirkung von, Rice. 25, 174
- Erstarren, rhythmisches, Vorländer u. Ernst. 26, 82
- Erysipel, Behandlung durch Einführung von Jodionen in die Haut, Beck. 26, 222
- Erythrosin als Sensibilisator für Kohle- und Gummidruck, Renger-Patzsch. 26, 47
- Erythrozyten, menschliche, Volumveränderungen in hypertonen Kochsalzlösungen, Bauer. 26, 220
- Erzlagertstätten, Beziehung zur Faltung, Spurr. 26, 220
- Fällung, rhythmische u. verzögerte Diffusion, Stansfield. 25, 172
- Fällungen, periodische, Einfluß von Chlor, Foster. 26, 218
- Färbmittel, kolloide, im Mineralreich, Doelter. O. 26, 23
- Farblackanalyse, über die, Wagner. 26, 219
- -stoffe, organische, die Adsorption der, Michaelis u. Rona. 26, 141
- -stoffkolloide, die elektrische Charakteristik der, Keller. O. 25, 60; 26, 173
- Faserstoffgerinnung, Studien über die, Falta u. Richter-Quittner. 26, 86
- Fehling'sche Lösung, Beobachtung an, Fischer u. Hooker. 26, 43
- Fett im Leder, Verhalten von, Fahrion. 25, 142
- -säurereihe-Homologen, höhere, über oberflächenaktive und oberflächeninaktive Modifikationen der, und ihre Beziehung zu den Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator, Windisch u. Dietrich. O. 26, 193
- Feuchtigkeit in Gasen, Vorrichtung zur Bestimmung kleiner Mengen, Crockett u. Forster. 26, 42
- Fibrinquellung in mehrbasischen Säuren und deren Salzen, Fischer u. Berzinger. 25, 172; 26, 83
- in Säuren, Tolman u. Stearn. 25, 214
- Fleckfieber-Aetiologie, die, Plotz, Olitzky u. Baehr. 26, 90
- -studien, Starkenstein. 26, 92
- Fliegenleim, Anonym. 26, 95
- Flockungsvorgang, zur Kenntnis des, Krüyt u. van der Spek. O. 25, 1
- Flotation, Störungen bei der, Ralston. 25, 141
- von oxydischen Bleierzen, Allen. 26, 187
- Wirkung der Gangart auf die, Clave. 25, 140
- Flotationstheorie, Belchic u. Neal. 25, 140
- Flüssige Kristalle, über, Groth. 26, 43
- Fluoride als Trübungsmittel, Shaw. 26, 189
- Formaldehyd-Gelatine-Gallerte, Kristallisations-Erscheinungen in, Moeller. O. 25, 67
- Formalinstärke, Rückverwandlung in Stärke, Kaufmann u. Lewite. 26, 41
- Fotoldruck, der, Albert. 26, 190
- Froschhaut, angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit der, Gildemeister u. Jussuf. 26, 86
- -magen, über sekretorische Tätigkeit des, Boenheim. 26, 44
- Fructose-Diphosphorsäure, Ueberführung in Monophosphorsäure, Neuberg. 25, 94
- Fuchsin, reduziertes, als Indikator der oligodynamischen Wirkung des Kupfers, Pfeiffer u. Kadletz. 25, 174

- Fullererde, die Benutzung des Adsorptionsvermögens von, für chemische Trennungen, Seidel. 26, 84
 — Verwendung des Adsorptionsvermögens für chemische Trennungen, Seidell. 25, 215
 Fulmargin-Injektionen, reaktionslose, intravenöse, bei Gonorrhöe, Pakuscher. 25, 219
- Gallerten, über echte und unechte, Herzfeld u. Klinger. 25, 92
 Gallseife, über, Müller. 26, 95
 Gasbrand, über den, Wassermann. 26, 93
 — -diffusion, Beitrag zur, Kassner. 26, 40
 Gelatine, gehärtete, Anwendung in der Photolithographie, Burian. 26, 190
 — -Einbettung für Gefrierschnitte, Gräff. 25, 143
 — -Gallerte, gegerbte, Beziehungen zwischen Schrumpfungs- u. Diffusions-Strukturen in, Moeller. O. 25, 101
 — -Quellung in mehrbasischen Säuren und deren Salzen, Fischer u. Hooker. 25, 172; 26, 82
 — -verflüssigung oder „Lösung“ in mehrbasischen Säuren und deren Salzen, Fischer u. Coffmann. 25, 172; 26, 83
 Gelenkrheumatismus, akuter, Behandlung mit elektrokolloiden Silberpräparaten, Moewes. 25, 174
 Geltheorie als System zweier flüssiger Phasen, Prüfung der, Hatschek. 25, 213
 Gerinnung, Beiträge zur Theorie der, Perutz u. Rosemann. 26, 90
 Gewerbehygienische Uebersicht, Koelsch. 25, 174
 Gips, kolloide Vorgänge beim Binden von, Traube. O. 25, 62
 Glasversilberung, die, Silverman u. Neckerman. 26, 189
 Gliadin, Roggen- und Weizen-, kolloidchemische Studien an, Lüers. O. 25, 177, 230
 Glykol als Glycerinersatz beim Lichtdruck, Albert. 26, 46
 Glycerinersatz, Traube. 25, 143
 Goldamalgame, über kolloide. Paal u. Steyer. O. 25, 21
 Goldsol-Reaktion in Liquor cerebrospinalis, zur Frage der, Uras u. Brandt. 26, 223
 Gram'sche Bakterienfärbung, Wesen und Bedeutung, Deussen. 25, 143
 Graphit, Benutzung als Schmiermittel, Holde. 26, 95
 — kolloider, Aufnahmefähigkeit der Teeröle für. P. B. 25, 96
 — -säure, zur Kenntnis der, Kohlschütter u. Haenni. 26, 41
 Grippebehandlung mit Kollargol, Witte. 25, 254
 Grundempfindungstheorie, Anwendung zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel, Laski. 25, 172
 Guttmeter, über das, und Anwendung zur Untersuchung von Arzneimitteln und Giften, Eschbaum. 25, 143
- Hämoglobin als Indikator, Straub u. Meier. 25, 172
 Hämolyse, Einfluß von Cholesterin auf die, Jahnson-Blohm. 26, 89
 Hämophilie, Studien über, Klinger. 26, 89
 Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Hager-Fischer-Hartwich. B. 25, 95
 Handelsgelatine, Prüfung zur Papierfabrikation, Sindall u. Bacon. 25, 142
 Harnsäureausfall, Einfluß adsorbierbarer Stoffe auf den, aus übersättigter Lösung, Kohler. 26, 211
 Harn- und Gallensteine, Bildung der, Lichtwitz. 25, 218
 — -stoff, Verhalten zu Wasserstoffoxyd, Verfahren zur Reinigung und Entfärbung, Kunz-Krause. O. 25, 240
 — -spaltung durch Urease, v. Euler u. Brandting. 26, 140
 — — -stickstoffbestimmung im Blute, zur Methodik der, Albert. 25, 214
 Hautflechten-Behandlung, Anmerkung zur, Fried. 26, 222
 — -sekret der Frösche, über das, Flury. 26, 86
 Heißvulkanisation des Kautschuks, zur Frage der, Kirchhof. O. 26, 168
 Helligkeitskontraste, die minimalen photographisch noch wiedergebbaren, Hnatek. 26, 190
 Himmelsfarbe, die blaue, Block. 25, 171
 Höfe, keimfreie, als biologische Folgen oligodynamischer Metallwirkungen, Löhner. 26, 222
 Hofmeister'sche Reihen, über die, Radsma. 25, 94
 Holzkohle, Selbstexplosion in Gefäßen für Aufbewahrung flüssiger Sauerstoffe, Wöhler. 25, 214
 Holzleim, Sichel u. Stern. P. B. 26, 143
 Hopfenbittersäuren, kolloidchemische Studien an den, Lüers u. Baumann. O. 26, 202
 Huminsäuren, zur Kenntnis der, Marcusson. 25, 173
 Humussäuren u. Bodenazidität, Odén. 25, 215
 Hydrierung, katalytische, von Oxy- u. Aminobenzoesäure, Houben u. Pfau. 25, 214
 Hydrochinin-Homologen und deren Toxine, Oberflächenaktivität der, Traube. 26, 223
 Hyperglukämie und Glukosurie, Hamburger u. Brinkman. 26, 87
 Hysteresis wässriger Aufschwemmungen humoser Böden, Puchner. O. 26, 159
 — wässriger Lösungen humoser Böden, Puchner. O. 25, 196
- Icterus, Beitrag zur Frage des hämatogenen, Lepehne. 26, 90
 Immunitätserscheinungen, Versuch einer einheitlichen Erklärung der, Liebermann. 26, 90
 Immunkörper, Wirkung von Druck auf, Müller. 25, 174
 Imprägnierungen, wasserdichte, für Zellstoffe usw. Anonym. 26, 95
 Indigograu, das Elbers'sche, Haller. O. 25, 49
 Isoelektrischer Punkt, Erweiterung der Theorie des, Michaelis u. Rona. 26, 42
- Jahrbuch der angewandten Naturwissenschaften 1914—1919, Plafmann. B. 26, 224
 Jodoformtierkohle zur Wundbehandlung, Springer. 25, 219

- Jodstärkereaktion zur kolorimetrischen Eiweißbestimmung, Lange. 26, 42
- Kanadabalsam, Ersatz bei histologischen Präparaten, Liesegang. 25, 144
- Kanalstrahlen, über elektromagnetische und spektrale Analyse der, Retschinsky. 25, 255
- Kapillarer Aufstieg im Filtrierpapier, Beziehung der Steigzeit und Steighöhe zur Konzentration beim, Schmidt. O. 26, 152
- Kaseinate, zur allgemeinen Chemie der, Pauli u. Matula. 26, 142
- Katalysatoren, Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der, Paal u. Hartmann. 25, 91
- Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen an wasserbenetzten Kontakten, Hofmann u. Ebert. 25, 214
- Katalytische Prozesse, Ausführung von, Hagemann u. Baskerville. 26, 95
- Kataphorese, über lichtpositive und lichtnegative, Parankiewicz. 26, 42
- Kautschukarten, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen, Harries. B. 26, 191
- Keranit, neues Walkmittel, G. A. 26, 95
- Kieselsäure, über gefällte amorphe, Braesco. 26, 40
- kolloide, Anwendung bei der Eisentitration, Dittler. 26, 43
- -Gele, Vibration und Synäresis von, Holmes, Kaufmann u. Nicholas. 26, 141
- -lösungen, kolloide, Wesen der Wachstumserscheinungen in, Onslow. 25, 91
- -quellung, die sogenannte, Hebbeler. 25, 255
- Kieselsäuren, zweierlei, gleichzeitige Abscheidung von, aus demselben Silikat, Tschermack. 26, 86
- Kleesamen und Seidesamen, Größenverhältnis zwischen, getrocknet und gequollen, Heinrich. 26, 87
- Knochenmark, Beziehungen zu Schilddrüse und Milz, Yamada. 25, 95
- Kochsalz in Kohle, schmelzflüssiges, elektrische Endosmose von, Ostwald. O. 25, 115
- -lösung, isovisköse physiologische, Kestner. 26, 222
- Kohle, die, als Reizmittel für das Pflanzenwachstum, Appleyard. 26, 44.
- die, Selbstentzündung der, Martell. 26, 44.
- -gelb-Glas, Springer. 26, 190
- Kohlenstoff, graphitischer, zur Kenntnis des, Kohlschütter u. Haenni. 26, 41
- -flammen, leuchtende, als trübe Medien, Senftleben u. Benedict. O. 26, 97
- -wasserstofföle und Fette, Untersuchung der, Holde-Meyerheim. B. 25, 96
- Kolonien mit Wachstum in einseitwendigen Spiralen, Pringsheim. 26, 221
- Kollagen, zur Kenntnis von, Ewald. 26, 140
- Kollargol bei hochfiebernden sepsisartigen Infektionen der Kinder, Bogen. 25, 174
- bei Paratyphus, Löffler. 25, 218
- -Injektionen bei weiblicher Urethral-Gonorrhöe, Sommer. 25, 219
- Kolloidausflockung durch Salze mit einwertigen organischen Ionen, Schryver u. Speer. 25, 213
- -chemie, Zsigmondy. B. 25, 46
- -chemie des Brotes, Beiträge zur, Ostwald u. Lüers. O. 25, 26, 82, 116, 177; 26, 66
- -ladung, elektrische durch Kapillarität, Unzuverlässigkeit der Bestimmung der, Thomas u. Garard. 26, 82
- -probe mit Mastix nach Emanuel, Urechia u. Jorgulescu. 25, 254
- -synthese mittelst des Wellenstromlichtbogens, Börjeson u. The Svedberg. O. 25, 154
- -teilchen, Bestimmung mittelst Röntgenstrahlen, Scherrer. 25, 172
- Kolloide, die, in Biologie und Medizin, Bechhold. B. 25, 45
- über lösliche und unlösliche, Herzfeld u. Klinger. 25, 92
- zur Nomenklatur der, Weißenberger. O. 25, 230
- -Arzneimittel, über, Eder. 25, 217
- Metallreaktionen, Spektralanalyse und Blutfarbstoff, übereinstimmende, Richter. O. 25, 208
- Silberlösungen und Anwendung in der Heilkunde, Friedenthal. 25, 217
- Wanderung in Erzlagerstätten, die Rolle der, Clark u. Menaul. 26, 219
- Kolloides Gold, Reaktion mit normalen und pathologischen Flüssigkeiten, Neufeld. 25, 219
- — Ausfällung auf Metalloberflächen, Spear u. Kahn. 26, 84
- Kohlepräparat, über ein, Walter. 25, 254
- Kupfer, über, Gutbier u. Sauer. O. 25, 145
- Platin, Ausfällung auf Metalloberflächen, Spear u. Kahn. 26, 84
- Quecksilber, Bereitung durch kathodische Zerstäubung, Gutbier u. Weise. O. 25, 97
- Quecksilber, rhythmische Fällung, Davis. 25, 212
- Kolloider Zustand, molekularer Mechanismus des, Tolman u. Stearn. 26, 84
- Kolophonium, Autoxydation von, Paul. O. 25, 241
- Kollargoltherapie, intravenöse, bei Influenzapneumonie, Wachter. 26, 93
- Kondensationsprozesse, über Nebel bei, Weißenberger. O. 26, 212
- Kongorubin, Farbenumschlag von, unter Einfluß von Reaktion und Neutralsalzwirkung, Lüers. O. 26, 15
- Kontaktmetamorphose in Niederländ.-Ostindien, Studien über, Brouwer. 26, 43
- Konzentrieren von Lösungen und Emulsionen, Askenasy. 25, 214
- Kopien-Farbumschlag im Fixierbad, Formstecher. 26, 190
- Körperfarben, trockene und teigförmige, über Veränderlichkeit der, Anonym. 26, 188
- Kornproblem, das, Rieder. 26, 191
- Kriegsneurosen, Erfahrungen über, Wagner u. Jauregg. 25, 174
- Kriegstinte und leimschwache Papiere, Herzberg. 25, 142
- Kristallbildung in Gelen, Holmes. 25, 213

- Kristalle, flüssige, Haigle. 26, 40
 — flüssige, und anisotrope Flüssigkeiten, Vorländer. 26, 82
 — wechselnde, Kristallisationskraft und lineare Kraft von, Suess. 26, 85
 Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers, Wirkung gelöster Stoffe auf die, Braun. 26, 39
 Kristallisierte Substanzen mit kolloiden Eigenschaften, über, Hauser u. Herzfeld. 26, 41
 Kuhmilch, Proteine der, Osborne, Wakeman u. Nolan. 26, 90
 Kumaronharze, zur Kenntnis der, Wolff. 26, 95
 Kunstharze in der Lackfabrikation, Andés. 25, 176
 Kupferhydroxyd, Adsorptionsverbindungen des, Berczeller. 25, 171
 — -oxydul, über kolloides, Ruoss. 26, 218
 — -reaktion, über eine sehr empfindliche, Maquenne u. Demoussy. 26, 85
 Kurland, balneologische Verhältnisse, Behr. 25, 173
 Laboratoriumsbuch f. Agrikulturchemiker, Metge. B. 25, 47
 Lacke für Papiermachéwaren, Andés. 25, 142
 Lange'sche Goldreaktion, Erfahrungen mit der, Fehsenfeld. 25, 217
 Lederabfälle für Leimbereitung, Vorbereitung der, Anonym. 26, 142
 — -industrie-Versuchsanstalt in Wien, Tätigkeitsber. auf das Jahr 1915/16, Kohnstein. 25, 255
 Leichen in Torfmooren, Veränderung von, Ellermann. 25, 217
 Leinöxydation, Studien über, Hilden u. Ratcliffe. 25, 176
 Leptonenkunde, zur, als Feinbaulehre der Stoffe, Rinne. 25, 91
 Leukozyten im Blut, Methode zum Nachweis starker Vermehrung der, Bittorf. 25, 143
 Lichtabsorption in der Schicht, Lüppo-Cramer. 25, 176
 — -beugung, über die, an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen, Senftleben u. Benedict. 26, 82
 — -bild, latentes, zur Kenntnis des, Kropf. 26, 190
 — -zerstreuung durch staubfreie Luft, Strutt. 26, 82
 Liesegang'sche Ringe, einiges über, Heller. 26, 83
 Lipämie, über, Bang. 26, 44
 Lipase, Aktivierung der pankreatischen durch die Cholate, de Jonge. 26, 89
 Liquor Aluminii acetic, Rustung. 25, 143
 Literatur-Uebersicht: 25, 161, 247; 26, 180, 225
 Löslichkeit und Adsorption, Lundelius. O. 26, 145
 — -keitsunterschiede an Kristalloberflächen, zur Arbeit Kuessner's über, Ritzel. 25, 216
 Lösungen, molekulare und kolloide, zur Frage der Unterscheidung von, Ostwald. O. 26, 138
 Lösungstheorie und Suspensionstheorie, über, Zsigmondy. O. 26, 1
 Lotion, fettlose Salbe, Sachs. 25, 219
 Magendrösen, über die chemischen Erreger der, Tomaszewski. 26, 91
 — -inhalt, die Oberflächenspannung des, Boenheim. 26, 45
 Magnesiummengen, kleine, Bestimmung in Tierstoffen, Dienes. 26, 42
 Manualverfahren, vom, Hansen. 26, 190
 Materie, neueste Fortschritte in der Erkenntnis der Eigenschaften der, Wiesent. B. 25, 95
 — das Wesen der, Auerbach. B. 25, 47
 Mehle, Kenntnis von schlechter Backfähigkeit, Lüers u. Ostwald. O. 26, 66
 — Viskosimetrie der, Lüers u. Ostwald. O. 25, 82, 116
 Merck's Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe, Beythien u. Dreßler. B. 26, 48
 Metallätzverfahren, neue, Rieder. 25, 255
 — -abscheidung, über Kathodenvorgänge bei der, Kohlschütter u. Vuilleumier. 26, 188
 — -abscheidungen, elektrolytische, und kolloide Vorgänge, Buchner. 26, 187
 — -färbungen, die, in Beziehung zur Kolloidchemie, Buchner. 26, 187
 — -Hypothese, amorphe, und äquikohäsive Temperaturen, Jeffries. 25, 141
 — -oxydsol, physikalisch-chemische Analyse der, Pauli. O. 26, 20
 — -spritzverfahren, das, Arnold. 26, 187
 Metalle, Aenderung der Innenreibung mit der Temperatur, Ludwik. 26, 46
 — die Festigkeitseigenschaften der, v. Jüptner. B. 26, 224
 Methylalkohol-Entgiftung, Versuche zur, Pohl. 25, 219
 Methylenblau, Nachweis in Urinen, Botelho. 26, 42
 Milieu u. Arzneiwirkung, Löffler u. Spiro. O. 26, 27
 Mineralisation und Anreicherung im Tintic-Minendistrikt, Vorgänge der, Lindgren. 26, 220
 Mineralstoffwechsel, Untersuchungen über, Berg. 26, 44
 Mischkristallreihen, über die chemischen Eigenschaften von, Tamman. 25, 171
 Molkereieiweiß und Quark, Unterscheidung, Lünig u. Tönies. 25, 214
 Muskel, quergestreifter, Kontraktion und Starre des, mit vitalen Farbstoffen, Verzá. 26, 91
 — -kontraktion, die, Herzfeld u. Klinger. 26, 88
 — -motor, Notiz zur Theorie des, Bauer. 26, 44
 „My-Zahl“ des Atropins, über den mydriatischen Wert: die, Kunz-Krause. O. 25, 136
 Naphthensäuren in Mineralölprodukten, Verwertung der, Kolbe. 25, 143
 Narkose, physikalisch-chemische Theorie der, Veszi. 26, 92
 Narkotika, Einfluß der, auf die Durchlässigkeit von Blutkörperchen für Traubenzucker und Harnstoff, Katz. 26, 89
 — Einfluß der Temperatur auf, Unger. 25, 95
 — Kapillaraktivität der, Einfluß der Temperatur auf die, v. Issekutz. 25, 94

- Natur als Künstlerin, die, Haeckel. B. 25, 256
 — -seide, Herstellung erhöhten Glanzes auf, Riedemeister. 25, 142
- Nebel, Auftreten bei chemischen Reaktionen, Rothmund. 26, 140
 — bei Kondensationsprozessen, über das Auftreten von, Weißenberger. O. 26, 212
- Nephelometrie, technische Anwendung der, Kober. 25, 215
- Nieren, das Rotationsvermögen der, für Glukose, Hamburger u. Alons. 26, 87
- Nomenklatur der Kolloide, zur, Weißenberger. O. 25, 230
- Nostocaceen, über die Bewegung der, Harder. 26, 87
- Oberflächenaktive Stoffe, Adsorbierbarkeit der, durch verschiedene Adsorbentien, Michaelis u. Rona. O. 25, 225
- Oedemgift, zur biologischen Kenntnis des, Wuth. 26, 92
 — -krankheit, Blutbefunde bei der, Jansen. 26, 89
 — — eigenartige, Schiff. 25, 174
- Oele, vegetabilische, Reinigung, Baskerville. 26, 95
- Oelersparnis durch Graphit, Mayer. 26, 95
 — -farbenanstrich, Uebergang in lösliche Form, Andés. 26, 95
 — — Stadlin, 25, 143
 — -Wasser-Emulsionen, Oberflächenspannung der, Belchic u. Neal. 25, 140
- Olygodynamische Wirkung von Metallen, Saxl. 26, 93
- Optik disperser Systeme, zur, Lifschitz u. Beck. O. 26, 10, 58
- Organische Verbindungen, über kristallisierten und amorphen Zustand von, Groth. 26, 43
- Ortizon-Kieselsäurepräparate bei Hals usw. Leiden, Pfeiffer. 25, 219
- Oxy- und Dioxyanthrachinone, physikalisch-chemische Untersuchungen der, besonders auf ihr Beizvermögen, Hüttig. 25, 255
- Oxydationen, zur Biochemie der, Herzfeld u. Klinger. 26, 87
- Oxydotherapie, Belin. 26, 45
- Papiergarn, Herstellung und Verarbeitung, Rohn. B. 25, 95
- Paraagglutination, Untersuchungen über die, Kuhn u. Ebeling. 26, 89
- Paraffinsole, fiebererzeugende Wirkung der, Schönfeld. 26, 223
- Patente, neue: 25, 48, 144, 224; 26, 96, 143
- Patentbesprechungen: 25, 48, 96, 144, 176, 256; 26, 96, 143
- Periphere Nerven, Regeneration der, Edinger. 25, 217
- Perjodate und Perjodsäure, über, Rosenheim u. Loewenthal. O. 25, 53
- Perjodsäure und Perjodate, über, Rosenheim u. Loewenthal. O. 25, 53
- Perkaglyzerin, Mendel. 25, 174
 — -glyzerinsalben, über, Stephan. 25, 143
- Permeabilität der Pflanzen, vergleichende Untersuchung über die, Osterhout. 26, 221
- Peroxydase, über, Willstätter u. Stoll. 26, 92
- Petroleum, Beziehungen der chemischen Zusammensetzung zu seiner Entstehung und seinem geologischen Vorkommen, Mabery. 26, 220
 — emulgiertes (Cut-Petrol.), Francis. 26, 143
- Phenolut, kolloide Desinfektions - Kresollösung, Schürmann. 25, 219
- Phosphormengen, kleine, Bestimmung in Tierstoffen, Dienes. 26, 42
 — -säure, über die Bestimmung der, Kleinmann. 26, 142
- Photographieart, eine neue, Liesegang. 26, 47
 — -graphische Bindemittel, zur Kenntnis der, Schaum. 25, 255
- Photographisches Verfahren, ein neues, Christensen. 26, 47
- Physik, neuere Entwicklung der, Wien. B. 25, 256
- Pilzkolonien mit spiraligem Wachstum, Boas. 26, 220
- Plasmagerinnung durch Wirkung des Staphylococcus pyogenes aureus, Gorzenbach u. Uerura. 26, 86
- Plattenempfindlichkeit in Wasser und in Lösungen, Lumière. 25, 175
- Pökelungsprozeß, der elektrolytische, Coulson. 26, 46
- Portlandzement, Einfluß der Mahlfineinheit auf, H. B. u. Kreiten. 25, 141
- Porzellanmassen, zur Transparenz der, Nowak. 26, 46
- Proteinkomponente, Bedeutung bei den Präzipitinreaktionen der Azoproteine, Landsteiner. 26, 92
 — -Verdauung durch Pepsin, Wirkung verschiedener Säuren auf die, Northrop. 26, 221
- Protoplasma, Aenderungen in der Konsistenz von, und ihre Beziehungen zur Zellteilung, Chambers. 26, 220
 — die Permeabilität des lebenden, für einige Salze, Troendle. 26, 91
 — das, und Zellpermeabilität, Herzfeld u. Klinger. 25, 92
- Prüfungsvorschriften für die pharmazeutischen Spezial-Präparate, Merck. B. 26, 48
- Ptyalin, Wirkung von neutralen Salzen auf die Wirksamkeit von, Rockwood. 26, 221
- Pyelon, Anonym. 26, 45
- Pyoktanin, Wundbehandlung mit, Baumann. 25, 216
- Quecksilber, kolloides, Bereitung durch kathodische Zerstäubung, Gutbier u. Weise. O. 25, 97
 — -entwicklung, physikalische, Lüppo-Cramer. 25, 175
 — -hydrosol, Bildungsmechanismus und Eigenschaften d. nach verschiedenen Dispersionsmethoden dargestellten, Nordlund. O. 26, 121
 — -oxyd, gelbes, als Grundsubstanz der Alkalimetrie, Incze. 25, 214

- Radioelemente, elektrolytische und kolloide Lösungen der, Hevesy. 26, 41
- Radiumemanation in der Atmosphäre, zur Messung der, Olujić. 26, 85
- -luminiszenz, über, Baar. 25, 141
- -strahlung, Wirkung auf tierische Gewebe, Grasník. 26, 87
- Randwulstbildungen als biologische Folgen oligodynamischer Metallwirkungen, Löhner. 26, 222
- Raupenseide, Rasser. 25, 142
- Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz, Wa. Ostwald. O. 26, 213
- Referate: Arbeiten über Biochemie und Physiologie. 25, 92; 26, 44, 86, 220
- Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie. 25, 91, 171
- Arbeiten über allgemeine Kapillaphysik. 25, 90, 171; 26, 39, 82, 140, 218
- Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie. 25, 171
- Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie. 25, 172, 212; 26, 40, 82, 140, 218
- Arbeiten über Medizin und Pharmakologie. 25, 173, 216, 254; 26, 45, 223
- Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse. 25, 172, 214; 26, 42, 85, 142, 218
- Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie. 25, 173, 215; 26, 43, 85, 218
- Arbeiten technischen Inhalts. 25, 140, 175, 254; 26, 46, 94, 142, 187, 223
- Reinigungsmittel, Herstellung. P. B. 25, 48
- Riekau-Aetzung, die, Rieder. 26, 94
- Ringreaktion, Erscheinung der, Reiß u. Diesselhorst. 25, 215
- Rosterscheinungen, schlauchförmigerhythmische, in einem Meteoreisen vom Cañon Diablo, Endell. O. 26, 215
- -schutzmittel, Zerr. 26, 96
- Rotsätze, neue Studien und Versuche über die, Springer. 25, 141
- Rübner'sches Wachstumsgesetz, Gültigkeit in verschiedenen Tierklassen, Tangl. 25, 94
- Ruhrbehandlung mittelst Toxinausflockung, Zimmermann. 26, 93
- Sabatier'sche Bildumkehrung, Abart der, Lüppo-Cramer. 25, 254
- Sachs-Georgi-Reaktion, Erfahrungen mit der, Felke u. Wetzell. 26, 222
- Salizylosalizylsäure, Einfluß der, auf das Festwerden des Aspirins in konzentrischen Ringen, Tsakalotos u. Horsch. 26, 82
- quecksilberemulsion, eine gleichmäßige, gebrauchsfertige, Sachs. 25, 219
- Salvarsanbehandlung, Vermeidung der Gefahren einer, Stühmer. 25, 219
- Salz-Effloreszenz, Verhinderung der, über die Abdampfschalen-Wandungen, Robinson. 25, 215
- -lösungen, einige Faktoren der Giftwirkung von, Herlant. 26, 87
- -wirkung, zur Lehre von der, Spiro. 26, 84
- Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle, Groß. 25, 215
- Saponinstoffe, über, Buchner. 26, 95
- Schaumverminderer, ein, beim Slyke'schen Aminostickstoffverfahren, Mitchel u. Eckstein. 25, 215
- Schilddrüse, zur Funktion der, Herzfeld u. Klinger. 25, 93
- zur Frage der Jodbindung in der, Herzfeld u. Klinger. 26, 87
- u. Milz, über den angeblichen Antagonismus von, Klinger. 26, 89
- Schmelzöle für Textilzwecke, zur Analyse von, Erban. 26, 94
- Schriftfälschungen, photographisches Verfahren zur Erkennung von, Liesegang. 26, 223
- Schuhcremes, Lüdecke. B. 25, 47
- Schutzkolloide, Studien über, Gutbier u. Sauer. O. 25, 145
- Schwefellager in Sizilien, Ursprung der, Hunt. 26, 220
- Schwermetallionen, Adsorbierbarkeit durch Kohle, Rona u. Michaelis. 26, 142
- Sedimenttiervorrichtung, automat. registrierende, Anwendung auf kolloidchemische Probleme, Odén. O. 26, 100
- Seifenblasen als Modelle für die Kristallstruktur, Marshall. 25, 91
- Seifenersatz, Heiduschka. 25, 142
- Seifenwirkung auf den fermentativen Abbau der Stärke und des Glykogens, Kende. 26, 89
- Sensibilisierung, neue Methode der, König. 26, 47
- Sensitometrie, die, der photographischen Verstärkung, Nietz u. Huse. 26, 47
- Septische Erkrankungen, Behandlung mit Silberpräparaten, Alexander. 25, 216
- Serum, menschliches, Einwirkung von Eisenrhodanid auf, Vernes u. Douris. 26, 91
- -Ausflockung bei Syphilis, Georgi. 26, 45
- -reaktionen, ietische, Chemie der, Herzfeld u. Klinger. 26, 87
- Silberhydrosol, geschützte, Verhalten in Elektrolytlösungen und Blutserum, Voigt. 26, 93
- -präparate gegen Genickstarre, Wolff. 25, 254
- -verbindungen, Löslichkeit schwerlöslicher, demonstriert an ihrer keimischädigenden Wirkung, Bechhold. O. 25, 158
- -verteilung im Negativ, Liesegang. 26, 190
- Skorbut-Behandlung mit Elektrargol, Thaler. 25, 219
- Solarisation, neue Untersuchungen über die, Lüppo-Cramer. 25, 254
- Spaltöffnungen, Verteilung der, in Beziehung zur Schlafstellung der Blätter, Erban. 26, 86
- Spektralanalyse, Blutfarbstoff und kolloide Metallreaktionen, übereinstimmende, Richter. O. 25, 208
- -photometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen, Fürth. 26, 141
- Sphärolithe, künstliche Färbung schraubenförmig gewundener, Gaubert. 26, 43
- Spinnpapier-Herstellung, Herstellung, Vora-berger. 26, 95
- Spinnenseide, Rasser. 25, 142
- Spirochaeta pallida bei progressiver Paralyse, über, Jahnel. 25, 144

- Spirochätennachweis bei Syphilis, über, Thoms. 25, 144
- Stärke, lösliche, Pomeranz. 26, 142
- Formalinlösungen, Natur der, Kaufmann u. Lewite. 26, 41
- -koagulation, Einfluß des Dispersitätsgrades der Stärkelösungen auf die sogen., Sallinger. O. 25, 79
- -lösungen, Zeitgesetz der Alterung von, Sallinger. O. 25, 111
- Stahl, über die Elastizitätsgrenze des, Belajew u. Goudtsow. 26, 46
- Staubabsorption, quantitative, durch Versuchstiere, Katayama. 26, 92
- Steapsin, Nachweis auf Gallerteschichten mittelst Kupferseifen, Carnot u. Mauban. 26, 42
- Steine, feuerfeste, Imprägnationen von, mit Oxyden u. Sulfiden von Metallen, Davis. 26, 219
- Steinsalzplastizität, Zunahme durch Temperaturerhöhung, Schröder. 25, 216
- Stempel-Spritzverfahren, kombiniertes, Seidel. 26, 189
- Stoffwechselprozesse, Zusammenhang verschiedener bei *Bacterium coli commune*, Verzar. 26, 92
- Stokes'sches Gesetz, Rechentafel zum, Wa. Ostwald. O. 26, 213
- Strahlungsdruck, der, als kosmisches Prinzip, Froelich-Mertens. B. 25, 47
- Streifenkohle, die, Winter. 26, 220
- Streupulver, Wirkungsweise, Belák. 26, 45
- Strophantin-Wirkungen auf Kolloide, Pietrkowski. 26, 222
- Strukturen in Gips, Traube. O. 25, 62
- Sulfat, Bestimmung als Bariumsulfat, Kolthoff u. Vogelenzang. 26, 43
- Sulfiderzanreicherung, sekundäre, Untersuchungen über, Young u. Moore. 26, 220
- Suspensionsstabilität der Blutkörperchen, verminderte, während der Schwangerschaft, Fahraeus. 25, 92
- -theorie und Lösungstheorie, über, Zsigmondy. O. 26, 1
- Suspensioide, über die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation der, Ostwald. O. 26, 28, 69
- Synthetischem Kautschuk die elastischen und nervigen Eigenschaften des Naturkautschuks zu geben. P. B. 25, 256
- Syphilis, serochemische Untersuchungen bei, Meinicke. 25, 219
- System Eisenoxydhydrat/Arsenige Säure, Notiz über das, Biltz. O. 26, 179
- Talkum, Verwendung von, Rosenberg. B. 25, 47
- Verwendung für technische Zwecke, Grempe. 26, 188
- zu Appretur Zwecken, Anonym. 25, 142
- Teer als Anstrichmittel für Eisen, Andés. 26, 95
- -öle, Aufnahmefähigkeit für kolloide Schmierstoffe. P. B. 25, 96
- Tego-Glykol, Mendel. 25, 174
- Terpene, über die hämolytische Wirkung der, Ishizaka. 26, 89
- Tetanus, zur Behandlung des, Urban. 25, 220
- Thiosinamin als Fixiermittel, Liesegang. 25, 175
- Thymusforschungen, neuere, und ihre Bedeutung für die Kinderheilkunde, Klose. 25, 174
- Thorium, biologische Wirkung von, Jastrowitz. 26, 89
- Tierärztliche Praxis, Handlexikon der, Uebele. B. 25, 96
- -kohle, Verwendung beim ersten Verband im Felde, Münch. 25, 174
- Tischlerleim, Prüfung auf Bindekraft, Rudeloff. 26, 142
- Ton als Ersatzmittel für Seife, Henkel. 26, 95
- -erde in der Aluminiumindustrie, Escher. 26, 46
- Tonung mit Selen- und Tellurverbindungen, Kieser. 25, 175
- Tönungsverfahren für Mattalbuminbilder, neues, Mente. 25, 254
- Trichophytia profunda, Trockenbehandlung mit Lotion, Sachs. 25, 219
- Trinkwasser im Felde, Selbstbereitung von einwandfreiem, Jötten. 26, 224
- Trockenplatten-Fabrikanten, Leiden und Freuden der, Fonger. 25, 142
- Trypaflavin, Tiefenwirkung von, Abelmann u. Liesegang. 25, 216
- Typhöse Erkrankungen, klinische Beobachtungen bei, Bardadzi u. Barabás. 25, 173
- Ueberzugstoff, elastischer, Herstellung, Hoffmann. P. B. 26, 143
- Veratrinwirkung, Beeinflussung durch Chlorkalzium, Jacoby. 25, 218
- Verbandstoffe, Wirkungsweise in physiologisch-chemischer Hinsicht, Belák. 26, 45
- Verdampfer, über, Claassen. 26, 40
- Verquarzung in Kalken des Rheinischen Schiefergebirges, Behr. 25, 173
- Verzinkung, galvanische, Schlötter. 26, 46
- Viskose-Reifegrad, Bestimmung, Hottenroth. 26, 95
- Viskosimetrie der Mehle, Lüers u. Ostwald. O. 25, 82, 116
- Viskositätsbestimmung bei organischen Kolloiden, über die Methodik der, Rothlin. 26, 218
- Wabana-Eisenerze von Neufundland, Hayes u. Hardar. 26, 220
- Waschmittelfabrikation mit Magnesium-, Kalk- und Tonerdesalzen, Kühl. 25, 143
- Wasser in Seife, Bestimmung durch Destillation, Hart. 26, 43
- -absorption durch Gelatine, über die, Shreve. 26, 84
- -dichte Gewebe, neuartige Herstellung, Plüss-Stauffer. 26, 95
- -einsaugung durch Gelatine, Forschungen, über die, Shreve. 26, 84
- -mann'sche Reaktion, zur Chemie der, Heller. 26, 46
- — Ergänzung durch die Sachs-Georgi- u. Meinicke-Reaktion, Merzweiler. 26, 222

- Wellenstromlichtbogen, Kolloidsynthese mittelst des, Börjeson u. The Svedberg. O. 25, 154
- Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation, über die Rolle der, Ostwald. O. 26, 28, 69
- Witterungsvorgänge, Zusammenhang mit der radioaktiven Emanation des Erdbodens, Bandl. 25, 173
- Wolfram und Molybdänfarben, Hertwig. 26, 189
- -bestimmung, kolorimetrische, Travers. 26, 85
- Wolfsmilch-Kautschuk, Anonym. 25, 255
- Wolhynisches Fieber, Behandlung mit Kollargol, Richter. 25, 174
- Wolken und Niederschlagsbildung, Analogie der, mit chemischen Vorgängen, Schmauß. 26, 140
- Zelloidin- und Aristobilder, Entwicklung ankopierter, Schweitzer. 25, 255
- Zellpermeabilität und Protoplasma; Herzfeld u. Klinger. 25, 92
- Zemente, über tonerdereiche, Endell. 26, 188
- Zementforschung, über neuere, Endell. 25, 141; 26, 188
- Zementtheorie, Kristalloide statt Kolloide in der, Le Chatelier. 25, 255; 26, 189
- Zeolith-Wasser, Natur des, Stocklassa. 25, 216
- Zinkbestimmung in Wasser, Meldrum. 26, 85
- -kristalle in Stangen und Drähten. Fraenkel. 26, 46
- -muffelfarben, über die in Scherben einer Zinkmuffel sich bildenden Farbstoffe, Mühlhaeuser. 26, 189
- -sulfid, phosphoreszierendes, Dougall, Steward u. Wright. 26, 40
- Zinn im Organismus, Absorption und Schicksal des, Salant, Rieger u. Treuthardt. 26, 93
- -Metallographie, die, Czochralski. 26, 187
- Zirkongegenstände, über die Herstellung von, Ruff u. Lauschke. 26, 189
- Zirkonium-Alkalisulfate, über, Rosenheim u. Pinsker. 26, 84
- Zirkonoxyd, Herstellung hochfeuerfester Geräte aus, Arnold. 25, 141
- -sulfate, basische, molekularer Zustand in wässriger Lösung, Hauser u. Herzfeld. 26, 41

541.05
Z E

Chemisch

BAND XXVI

JUNI 1920

HEFT 6

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker
herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

.....

INHALTS-VERZEICHNIS:

Literatur-Uebersicht	225
Autoren-Register	241
Sach-Register	271

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, Dresden und Leipzig

Ständige Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift:

Dr. N. H. Alcock, London	Prof. Dr. G. v. Georgievics, Prag	Prof. Dr. N. Pappadà, Univ. Cremona
Prof. Dr. J. Amann, Lausanne	† Prof. Dr. Goppelsroeder, Basel	Prof. Dr. E. Paternò, Univ. Rom
Prof. Dr. H. Ambronn, Jena	Prof. Dr. A. Gutbier, Stuttgart	Prof. Dr. W. Pauli, Wien
Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg	Dr. R. Hailler, Großenhain	Priv.-Doz. Dr. P. Pawlow, Univ. Odessa
Prof. Dr. H. Aron, Breslau	Dr. W. B. Hardy, Univ. Cambridge	Prof. Dr. L. Pelet-Jolivet, Lab. de Chlm. Industr. Univ. Lausanne
Prof. Dr. A. Ascoli, Mailand	Wm. Harrison, Manchester	Prof. Dr. J. Perrin, Paris, Sorbonne
Prof. Dr. M. Ascoli, Univ. Catania	E. Hatschek, London	Dr. O. Porges, Wien
Priv.-Doz. Dr. W. Bachmann, Univ. Göttingen	Prof. Dr. L. J. Henderson, Cambridge, Harvard-University (Mass.)	Prof. Dr. H. R. Procter, Univ. Leeds
Prof. Dr. J. W. Mc Bain, Univ. Bristol	Prof. Dr. V. Henri, Sorbonne Paris	Prof. Dr. G. Quincke, Un. Heidelberg
Prof. Dr. C. Barus, Brown-Univ. Providence, Rhode Island U.S.A.	Prof. Dr. A. Herzog, Textilsch. Sorau	Prof. Dr. E. Ramann, Un. München
Prof. Dr. W. M. Bayliss, Un. Coll. Lond.	Prof. Dr. O. Herzog, Hochsch. Prag	Prof. Dr. W. Ramsden, Oxford
Prof. Dr. H. Bechhold, Inst. f. exp. Therapie Frankfurt a. M.	Prof. Dr. D. Holde, Gr.-Lichterfelde	Prof. Dr. L. Rhumbler, Münden
Prof. Dr. C. Benedicks, Stockholm	Prof. Dr. R. Höber, Univ. Kiel	Prof. Dr. T. B. Robertson, Toronto, Can.
Doz. Dr. J. Billiter, Univ. Wien	Prof. K. Jnouve, Mediz. Fakultät der Univ. Kyoto, Japan	† Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart
Prof. Dr. W. Biltz, Bergak. Clausthal	Prof. Dr. G. van Iterson, Techn. Hochschule, Delft.	Prof. Dr. W. Ruhland, Univ. Halle
Prof. Dr. F. Bottazzi, Univ. Neapel	J. H. Johnston, Hampton (Engl.)	Prof. Dr. A. Sabanejeff, Un. Moskau
Prof. Dr. G. Bredig, Techn. Hochschule, Karlsruhe	† Prof. Dr. E. Jordis, Univ. Erlangen	Prof. Dr. M. Sameč, Univ. Laibach
Dr. H. Brehm, Berlin	Prof. Dr. M. Kimura, Univ. Kyoto	Priv.-Doz. Dr. A. Scala, Univ. Rom
Prof. Dr. G. Bruni, Univ. Padua	Prof. Dr. V. Kohlschütter, Univ. Bern	Prof. Dr. O. Scarpa, Polyt. Neapel
Prof. Dr. B. H. Buxton, New York	Prof. Dr. O. Kröhnke, Berlin-Wilm.	Prof. Dr. H. Schade, Univ. Kiel
† Geheimr. Prof. Dr. O. Bütschli, Zoolog. Inst. Univ. Heidelberg	Prof. Dr. H. R. Kruyt, Univ. Utrecht	Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Ebersw.
Prof. Dr. M. Ch. Dhéré, Physiol. Inst. d. Univ. Freiburg (Schweiz)	Prof. Dr. A. Lampa, Prag	Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena
Dr. R. Dittmar, Graz	Prof. Dr. K. Landsteiner, Wien	† Prof. Dr. M. v. Smoluchowski, Univ. Krakau
Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, Wien, Miner. Institut der Universität	Prof. Dr. I. Leimdörfer, Budapest	Dr. D. Spence, Vize-Präsident der The Norwalk Tire and Rubber Co., Norwalk U. S. A.
Priv.-Doz. Dr. J. Donau, Hochsch. Graz	Prof. Dr. L. Lichtwitz, Hamburg	Prof. Dr. K. Spiro, Liestal
Prof. Dr. F. G. Donnan, Un. London	Raph. E. Liesegang, Frankfurt a. M.	Dr. W. Ssadiukow, St. Petersburg
Prof. Dr. W. P. Dreaper, London	Prof. Dr. R. S. Lillie, Mar. Biological Laboratory, Woods Hole, Mass.	Staatl. Kautschukprüfungsamt u. Beratungsstelle f. Kautschukhandel u. -Industrie, Delft. (Dir. Dr. A. van Rossem.)
Prof. Dr. G. Dreyer, Oxford	Prof. Dr. J. Loeb, New York	Prof. Dr. E. Stiasny, Liverpool
Dr. J. Duclaux, Paris, Institut Pasteur	Pr.-Doz. Dr. S. Loewe, Göttingen	Prof. Dr. The Svedberg, Univ. Upsala
Prof. Dr. A. Dumanski, Landwirtschaft. Inst. Woronesch	Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden	Prof. Dr. F. Tangl, Budapest
Prof. Dr. Paul Ehrenberg, Göttingen	Priv.-Doz. Dr. H. Lüers, Wiss. Lab. f. Brauerei, München	Prof. Dr. T. Tolman, Berkeley
Prof. Dr. F. Ehrenhaft, Wien	Dr. L. üppo-Cramer, München	Pr.-Doz. Dr. A. Titoff, Moskau
Brauereibes. F. Emslander, Regensb.	Prof. Dr. G. Malfitano, Paris, Inst. Past.	Priv.-Doz. Dr. C. Thomaе, Gießen
Prof. Dr. H. v. Euler, Univ. Stockholm	Prof. Dr. G. Mann, Tulane Un. U. S. A.	Prof. Dr. L. Vanino, München
Dr. E. Fickendey, Viktoria	Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn	Prof. Dr. E. Wedekind, Frankfurt M.
Prof. Dr. A. Findlay, U. Birmingham	Prof. Dr. A. P. Mathews, Univ. Cincinnati	Prof. Dr. P. P. von Weimarn, Berginstitut, Jekaterinburg
Prof. Dr. M. H. Fischer, Cincinnati	Dr. André Mayer, Paris, Coll. France	Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann, Physik. Inst. d. Univ. Erlangen
Priv.-Doz. Dr. A. Fodor, Halle, Physiol. Institut	Prof. Dr. W. Mecklenburg, Charlottenburg	Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich
Dr. E. Fouard, Paris, Inst. Pasteur	Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin	Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt
Prof. Dr. Walter Frei, Zürich, vet.-patholog. Institut der Universität	Dr. A. Müller, Fürstenwalde, Spree	Prof. Dr. L. Wöhler, Karlsruhe
Prof. Dr. H. Freundlich, Zehlendorf	Prof. Dr. E. Müller, Dresden	Dr. H. W. Woudstra, Helder (Holl.)
Prof. Dr. G. Galeotti, Univ. Neapel	Prof. Dr. C. Neuberg, Univ. Berlin	Pr.-Doz. Dr. P. S. Zacharias, Athen
Dr. N. Gaidukov, Jena	Pr.-Doz. Dr. Sv. Odén, Upsala	Prof. Dr. L. Zoja, Univ. Parma
	Prof. Dr. W. Osborne, Univ. Melbourne, Vikt. Australien	Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen
	Geheimrat Prof. Dr. C. Paal, Univ. Leipzig, Inst. f. angew. Chemie	

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich; 6 Hefte (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- u. Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes M. 30.—**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. sind direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, Residenzstr. 12 B,**

alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. an den Redakteur Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Großbothen (Sachsen), Waldhaus, zu richten.**

Autoren von Originalarbeiten

erhalten 50 Separata in besonderem Umschlag kostenlos. Weitere Exemplare muss ich mir infolge der grossen Papierknappheit vorbehalten, auf einfacherem Papier zu liefern. Die Berechnung kann infolge der immer mehr steigenden Preise für Druck und Papier nur von Fall zu Fall erfolgen, sobald ein Autor mehr als die ihm kostenlos zustehenden 50 Exemplare zu erhalten wünscht.

Dresden-Blasewitz.

THEODOR STEINKOPFF.

Kollodium-Wolle

für sämtliche technischen Zwecke:

Zaponlacke || Kunstleder || Filme
Tauchfluid || Photographie || Klebstoffe

liefert die älteste Fabrik der Branche

Wolff & Co., Walsrode

Vertreter und fachmännischer Berater:

Dipl.-Ing. R. LÖBEL, Charlottenburg

Witzlebenstraße 13

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

KOLLOIDCHEMIE DER EIWEISSKÖRPER

Von

Prof. Dr. Wo. Pauli

Vorstand

des Laboratoriums für physik.-chem. Biologie
der Universität Wien

1. Hälfte

Großoktav-Format, VIII u. 112 Seiten stark,
mit 27 Kurven und zahlreichen Tabellen

Preis M. 10.—

Der auf dem Gebiete der Eiweißchemie wohlbekannte Autor hat mit dieser Broschüre ein Werk geschaffen, das dem starken Bedürfnis nach einer Zusammenfassung der aus seinem Institut hervorgegangenen grundlegenden Arbeiten entspricht. Unter Verarbeitung zum Teil ganz neuen Tatsachenmaterials und unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur bietet es einen umfassenden Ueberblick über den derzeitigen Stand der Forschung.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Kleines PRAKTIKUM DER KOLLOIDCHEMIE

Von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

Universität Leipzig

mitbearbeitet von

Paul Wolski

Großoktav-Format, XII u. 159 Seiten

Preis steif karton. M. 15.—

Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises, wie dringend notwendig es bei der immer wachsenden Bedeutung der Kolloidchemie ist, gerade dem Anfänger von vornherein ein gründliches Rüstzeug zum Weiterstudium zu vermitteln. Diesem Zweck soll das Ostwald'sche Praktikum dienen.

*** Moderne Elektrizitätslehre**

Von Prof. N. R. CAMPBELL

Mit Autorisation des Verfassers in deutscher Sprache
herausgegeben von Dr. U. MEYER

Umfang 37 Bogen Preis broch. M. 14.—, geb. M. 15.50

*** Geologische Diffusionen**

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 12 Bogen mit 44 Abbildungen im Text

Preis broch. M. 8.—, geb. M. 6.—

*** DIE ACHATE**

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 8 Bogen Preis broch. M. 4.80, geb. M. 5.80

**Die wissenschaftlichen Grundlagen der
Analytischen Chemie**

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

7. umgearb. Aufl., 238 Seiten mit 3 Figuren. Preis steif kart. M. 20.—

Grundlinien der anorganischen Chemie

Von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

4. umgearb. Aufl. XXII u. 860 Seiten mit 132 Textfiguren

Preis broch. M. 98.—, geb. M. 88.—

Grundriß der allgemeinen Chemie

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

6. umgearbeitete Auflage, 647 Seiten mit 69 Figuren

Preis broch. M. 80.—, geb. M. 40.—

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

Von Prof. Dr. WO. OSTWALD und P. WOLSKI

Großoktav-Format, XII und 159 Seiten mit 14 Abbildungen

Preis steif kart. M. 15.—

Kolloidchemie der Eiweißkörper

I. Hälfte — Von Prof. Dr. WO. PAULI — I. Hälfte
Großoktav-Format, VIII u. 112 S. stark, mit zahlr. Kurven u. Tab.
Preis M. 10.—

Vorlesungen über Chemische Technologie

Band I: Anorganischer Teil

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. WICHELHAUS, Berlin

4. umgearb. u. verm. Auflage.

Preis broch. M. 16.—, geb. M. 19.—

*** Organische Farbstoffe**

Ergänzung der Vorlesungen über Chemische Technologie
von Geh.-Rat Prof. Dr. H. WICHELHAUS, Berlin
150 Seiten. Preis broch. M. 4.—, geb. M. 5.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden

In Vorbereitung: **Die physikalische Chemie der inneren Medizin**

Die Anwendung und die Bedeutung der physikochemischen Forschung in der Pathologie und Therapie

Für Studierende und Aerzte

von Professor Dr. H. Schade,

Vorsteher der physiko-chemischen Abteilung der medizinischen Universitätsklinik zu Kiel

Groß-Oktavformat, ca. 30 Bogen stark, mit zahlreichen Abbildungen im Text



FILTRIR PAPIER

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30-jähriger Erfahrung unsere

Filtrirpapier-Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.
Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaen eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)



Otto E. Kobe
Marburg
(Bez. Cassel)

Spezialfabrik für
Laboratoriums-Bedarf

liefert alle Geräte
schnell, preiswert u. gut!

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111040256